

**VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ –
TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA**
Hornicko-geologická fakulta
Institut environmentálního inženýrství

**Využití bakterie *Acidithiobacillus
ferrooxidans* při flotaci kovonosných
odpadů s obsahem stříbra**

**The use of bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans* during
flotation of metal wastes containing silver**

diplomová práce

Autor:

Bc. Lukáš Kovář

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Jaroslav Závada, Ph.D.

Ostrava 2015

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Hornicko-geologická fakulta
Institut environmentálního inženýrství

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Lukáš Kovář**

Studijní program: N2102 Nerostné suroviny

Studijní obor: 3904T022 Zpracování a zneškodňování odpadů

Téma: **Využití bakterie Acidithiobacillus ferrooxidans při flotaci kovonosných odpadů s obsahem stříbra**
The use of bacteria Acidithiobacillus ferrooxidans during flotation of metal wastes containing silver

Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

- 1) úvod
- 2) využití flotace při koncentraci Ag z kovonosných odpadů
- 3) experimentální část
- 4) vyhodnocení flotačních testů
- 5) závěr

Seznam doporučené odborné literatury:

KMEŤ, Stanislav. Flotácia: Vysokoškolská učebnica. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1992, 350 s. Edícia banickej literatúry. ISBN 80-050-0971-2.

FEČKO, Peter. Netradiční způsoby úpravy černouhelných kalů. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2001, 149 s. ISBN 80-707-8921-2.

BULATOVIC, Srdjan M. Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice. 1st ed. Boston: Elsevier, 2007-, v. <1- >. ISBN 04-445-3029-0.

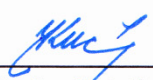
CROZIER, Ronald D. Flotation: theory, reagents, and ore testing. 1st ed. New York: Pergamon, 1992, xviii, 343 p. ISBN 00-804-1864-3.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jaroslav Závada, Ph.D.**

Datum zadání: 31.10.2014

Datum odevzdání: 30.04.2015


doc. Dr. Ing. Rádmila Kučerová
vedoucí institutu




prof. Ing. Vojtech Dirner, CSc.
děkan fakulty

Prohlášení

- Celou diplomovou práci včetně příloh, jsem vypracoval(a) samostatně a uvedl(a) jsem všechny použité podklady a literaturu. Ve své programové aplikaci jsem použil modul pro transformaci vektorových dat, vytvořený XX.
- Byl(a) jsem byl seznámen(a) s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména § 35 – využití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a využití díla školního a § 60 – školní dílo.
- Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská –Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevydělečně, ke své vnitřní potřebě, diplomovou práci užít (§ 35 odst. 3).
- Souhlasím s tím, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB - TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé diplomové práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB - TUO.
- Souhlasím s tím, že diplomová práce je licencována pod Creative Commons Attribution – NonCommercial - ShareAlike 3.0 Unported licencí. Pro zobrazení kopie této licence, je možno navštívit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/>
- Bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu o komerční využití z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- Bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu komerčnímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).

V Ostravě dne 30. 4. 2015

.....


Bc. Lukáš Kovář

Poděkování

Tímto děkuji vedoucímu mé diplomové práce doc. Ing. Jaroslavu Závadovi, Ph.D., za odborné vedení, metodickou pomoc, cenné rady a za asistenci u laboratorního výzkumu. Poděkování náleží také rodičům za podporu, kterou mi věnovali po celou dobu mého studia.

Anotace

Diplomová práce se v teoretické části zaměřuje na charakteristiku stříbra a možnosti jeho separace z kovonosných odpadů. Experimentální část se pak zabývá získáváním koncentrátů s navýšeným obsahem stříbra z kovonosné strusky pocházející z kutnohorské haldy po metalurgickém zpracování stříbrných rud a to pomocí flotace s využitím bakterie *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

Klíčová slova: bioflotace, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, stříbro, struska, metalurgický odpad

Summary

Diploma thesis in theoretical parts focuses on the characteristics of silver, metal waste and the possibility of silver separation from this waste. The experimental part of the thesis deals with the acquisition of silver concentrates from metal - bearing slag heap from Kutna Hora for metallurgical processing silver ore and using flotation with using of bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

Keywords: bioflotation, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, silver, slag, metallurgical waste

Obsah

1	Úvod	1
2	Cíl práce.....	2
3	Kovonosné odpady	3
3.1	Struska.....	4
4	Stříbro, jeho vlastnosti a využití.....	6
4.1	Geologický profil kutnohorských ložisek	7
4.2	Těžba kutnohorských rud v kontextu dějin.....	8
5	Technologie zpracování kovonosných odpadů za účelem získávání stříbra	10
5.1	Hutnické postupy používané při získávání stříbra	11
5.1.1	Kamínek jako metoda úpravy rudniny	11
5.1.2	Pražení – oxidace sulfidů na oxidy.....	12
5.1.3	Redukční získávání kovů.....	13
5.1.4	Rafinace stříbra.....	15
5.2	Bio-flotace.....	18
5.2.1	Bakteriální loužení.....	19
5.2.2	Charakteristika bakterie <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	20
5.2.3	Pěnová flotace	25
6	Experimentální část	26
6.1	Příprava média pro loužení	27
6.2	Příprava vzorku	28
6.3	Metodika bioflotačních testů.....	29
7	Vyhodnocení analýz	32
7.1	Výsledky bio-flotace stříbronosné strusky.....	32

7.2	Grafické znázornění výsledků bio-flotace stříbrnosné strusky	34
8	Závěr.....	41
	Seznam použité literatury	43
	Seznam obrázků	47
	Seznam tabulek.....	48

Seznam zkratek

AT. F.	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>
ATP	adenosintrifosfát
ADP	adenosindifosfát
GTP	guanotrifosfát
NAD	nikotinamidadeninukleotid
NADP	nikotinamidadeninukleotidfosfát
RNA	ribonukleová kyselina
DNA	deoxyribonukleová kyselina
KAX	amylxantogenát draselný
ICP – MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

1 Úvod

Česká republika v současné době netěží žádné rudy kromě uranového ložiska. Většina zásob kovů, kromě zlata, byla již vytěžena. Primární stříbrné nerostné bohatství v ČR bylo postupně vyčerpáno a patří již minulosti. V dohledné budoucnosti neexistuje žádná perspektiva získávat rudní suroviny z vlastních zdrojů z důvodů ekonomicky neefektivní těžby. Veškerá potřeba železných, neželezných a ušlechtilých kovů je v ČR krytá dovozem nebo se získává z druhotných surovin.

Z důvodu nedostatku primárních surovin a nutnosti ochrany životního prostředí je v současné době velmi důležité efektivní zpracování druhotných surovin. Zpětné získávání kovů z metalurgických odpadů je značně složitý problém, který vyžaduje komplexní přístup a použití kombinace více metod a postupů k dosažení co nejideálnějších výsledků. Především je nutné zaměřit se na zlepšení postoje každého jednotlivce v otázkách odpadů a životního prostředí. [1]

Recyklace odpadních surovin s obsahem kovů je v popředí zájmu vyspělých ekonomik světa, které mají v této oblasti před námi velký náskok. Získání dostatečného množství vstupní suroviny za přiměřenou cenu je v současnosti velkým problémem. Je nezbytné zaměřit se na vylepšení technologií s minimalizací odpadů a rovněž na legislativní a ekonomickou oblast. [2]

2 Cíl práce

Cílem diplomové práce je možnost ověřit zpětné získání zbytkového stříbra z odpadní strusky po metalurgickém zpracování stříbrné rudy. Práce se zabývá pouze navýšením kovatosti koncentrátu pomocí flotační metody s využitím bakterie *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

3 Kovonosné odpady

Snižování ekologické zátěže, problematika zpětného získávání kovů z druhotných surovin nebo realizace zajištění vstupních surovin pro recyklační technologie zůstávají nutnou výzvou pro hledání možností efektivního využití a zároveň cílem pro kooperaci v oblasti legislativy, technologie, ekonomie a ekologie. Mnohé z kovonosných odpadů jsou pro svou toxicitu zařazeny mezi nebezpečné odpady. Z ekonomického hlediska by se tyto odpady mohly stát hodnotnou druhotnou surovinou. [3]

Výroba surového železa a oceli je založena především na pyrometalurgických procesech (tavení, pražení apod.). Získávání neželezných kovů je propojeno s širším spektrem výrobních postupů z důvodu velké rozmanitosti surovin, v nichž se neželezné kovy nacházejí a rozličnými vlastnostmi jednotlivých kovů v surovině. Neželezné kovy mají v rudě většinou podobné chemicko-fyzikální vlastnosti. [5]

Kovonosné odpady vznikají z metalurgického průmyslu. Rozlišujeme hutnictví železných a neželezných kovů. Kovy jsou produkovány z rud mokkými nebo žárovými procesy, či pomocí elektrického proudu. Mokký proces výroby kovů se nazývá hydrometalurgie, uplatňuje se zde chemické a bakteriální loužení. Žárový proces je zastoupen termínem pyrometalurgie (pražení, tavení) a výroba pomocí elektrického proudu elektrometalurgie (elektrolýza, elektrolytická rafinace). Neželezné kovy je možno vyrobit všemi postupy, na rozdíl od železa, jež je možné získat pouze pyrometalurgicky. [4]

Metalurgické odpady, které vznikají během výroby kovů, mohou být v pevném, plynném nebo kapalném skupenství. Tyto odpady obsahují toxické kovy, jejich sloučeniny a další anorganické a organické látky přidávané do metalurgických procedur nebo které při těchto postupech vznikají. Uvolňují se toxické plyny oxid siřičitý, oxid uhelnatý, fluorové sloučeniny. [7], [8]

Zpracování kovonosných odpadů je technicky a finančně velmi náročné. Důležitým kritériem pro jejich využití je složení odpadu, tedy podíl struskotvorných a kovonosných složek.

Podle obsahu struskotvorných složek lze kovonosné odpady rozdělit na: [4]

- odpady s nízkým podílem struskotvorných látek (třísky z obrábění, okuje)
- odpady se středním obsahem struskotvorných složek (odprašky)

- odpady s vysokým obsahem (kaly, strusky, odprašky z pánvových pecí)

3.1 Struska

Kovohutnické strusky vznikají při pyrometalurgickém zpracování neželezných kovů a pro svou tvrdost a pevnost mohou být využívány v mnoha průmyslových odvětvích. Například mohou být využity jako zásypový materiál k úpravám vozovek, výstavbu silnic nebo být součástí betonových směsí místo portlandského cementu. Jedná se o slitiny kovových i nekovových prvků, které spolu navzájem tvoří chemické sloučeniny. Tyto strusky obsahují malé množství kovů, plynů, sulfidů, oxidů a jiných látek.

Struska, kov, míšeň, kamínek, plyny, úlety a polétavé prachy jsou produkty tavení, které vznikají při hutnických procesech v důsledku fyzikálních, chemických a fyzikálně – chemických reakcí. Jednotlivé produkty musí být vzájemně odděleny. V rámci zavádění bezodpadového hospodářství je nutno dokonale zpracovat a využít všechny produkty, meziproducty i odpady pro zvýšení efektivnosti, hospodárnosti a pro zachování životního prostředí.

Struska vznikala při většině metalurgických postupů, v tavicí peci má nejmenší hustotu a plave zcela na povrchu a patří mezi hlavní hutnický odpad, který se nachází na struskových odvalech. Reguluje převod tepla z plynné atmosféry do roztaveného kovu a vytváří na kovové lázni přirozenou ochrannou vrstvu, která ztěžuje rozpouštění plynů z pecní atmosféry v roztaveném kovu. Vzhledem k tomu, že objem roztavené strusky je velký, v mnohých případech převyšuje objem kovu, ovlivňuje struska a její vlastnosti jak tepelný režim pece, tak technologické pochody.

Strusky můžeme rozdělit na zásadité, kyselé a neutrální. Přehledněji uvedeno zde: [6]

- strusky zásadité - převládá obsah CaO, MgO, FeO
- strusky kyselé - hlavními složkami jsou SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃
- neutrální strusky - zásadité a kyselé složky jsou obsazeny ve stejném poměru

Rudy, které se zpracovávají pyrometalurgicky, obsahují mimo užitkové minerály také nečistoty a jalovinu. Tyto doprovodné nečistoty jsou převedeny do strusky a tímto odděleny od redukovaných kovů. Struska vzniká tavicími pochody při zpracování rud nebo

při žárové rafinaci surového kovu. Cílem vytvoření strusky je koncentrace nežádoucích složek zpracovaných surovin do jedné fáze ve formě oxidů. Struska je tvořena z doprovodných sloučenin, z velké části obsahuje oxid křemičitý, oxid vápenatý, oxid železnatý a oxid hlinitý. [6], [11], [12]

Důležité vlastnosti strusek: [10]

- hustota
- teplota tavení
- interval tavení
- viskozita
- povrchové napětí na fázových rozhraních
- elektrická vodivost
- chemická aktivita

V padesátých letech minulého století byly stříbronosné struskové odvaly na kutnohorsku předmětem výzkumu zbytkových obsahů kovů s hlediskem na spojitost využívání místních zdrojů surovin. Z analýzy vyplynulo, že se jedná o surovinu křemíku a železa s procentuálním zastoupením jednotlivých prvků uvedených v tabulce 1. Kovy v těchto struskách jsou vázány na silikáty, oxidy a v nepatrném rozsahu se vyskytují v podobě slitin i v ryzí formě. [24]

Tabulka 1: Charakteristika stříbronosné strusky v Kutné Hoře [24]

Složení strusky	Hmotnostní zastoupení [%]
Křemen (SiO ₂)	44
Železo (Fe)	27
Hliník (Al)	2,4
Mangan (Mn)	0,45
Měď (Cu)	0,3
Zinek (Zn)	2
Síra (S)	1,25
Olovo (Pb)	1,25
Cín (Sn)	0,1
Stříbro (Ag)	0,005

4 Stříbro, jeho vlastnosti a využití

Stříbro je jedním z nejstarších kovů a v minulosti i dnes má velký význam. Ve středověku bylo stříbro vyhledávanou surovinou pro své použití ve šperkařství, domácnostech (nádobí) a pochopitelně pro ražbu mincí. V Čechách byla významná ložiska stříbra v Jáchymově, Příbrami, Kutné hoře a Jihlavě. I když se u nás, kromě uranové rudy, žádná ruda dnes již nedobývá, existuje mnoho odpadů vzniklých hornickou a hutnickou činností v podobě odvalů. V současnosti má stříbro široké uplatnění v moderní technologii, přidáváním dalších kovů se mění jeho vlastnosti. [13], [15]

Stříbro patří mezi typický minerál hydrotermálních rudních žil, větší ložiska jsou tedy stále vázána na hydrotermální podmínky vzniku, v omezeném množství se nachází také v cementační zóně. Tento nerost (obrázek 1) je bílým, stříbrolesklým, dobře leštitelným ušlechtilým kovem, jehož zvláštním znakem je elektrická vodivost mezi kovy a po zlatě je kovem s nejvyšší kujností a tažností. Hodnota tvrdosti je 2,5 – 3, hustoty 9,2 - 12, krystaluje v soustavě kubické. Z 1 kg Ag lze zhotovit až 2 km dlouhý drát, který si zachovává ohebnost a tvarovatelnost. Tvar si dokonce zachovává i v koloidním stavu. Vyznačuje se hákovitým lomem bez štěpnosti, rozpouští se v kyselině dusičné, lze jej zaměnit s antimonem, avšak stříbro je mnohem měkčí. [13], [14], [15], [16], [17], [18]

Geochemie stříbra je podobná geochemii mědi, je však jednodušší. Jeho ionty mohou být jednomocné, má sulfofilní charakter. Ze známých minerálů jsou nejčastější sulfidy, řidké jsou halogenidy. Stříbro má velkou schopnost se redukovat na ryzí kov, kterého se v přírodě vyskytuje poměrně velké množství. Ryzost stříbra je udávána v tisícinách obsahu kovu, nejznámější slitina obsahuje 92,2 % Ag (ryzost 925/1000). [13]

Kromě využití stříbra v oblasti šperkařství, při výrobě drobných užitkových předmětů či postříbřování, je vhodné zmínit jeho nepostradatelnost především v technických oborech, zejména v elektrotechnickém a chemickém průmyslu. Známa je také výroba fotografického materiálu, která již není tolik aktuální. Dále se uvádí aplikace stříbra v lékařství pro jeho antibakteriální účinky.



Obrázek 1: Drátkovité ryzí stříbro [19]

4.1 Geologický profil kutnohorských ložisek

V Kutnohorském rudním revíru se nachází 10 až 14 stříbrných žilných pásem, na rozloze cca 36 km², kde pouze 7 z nich bylo hornicky významných. V severním úseku revíru se nachází pásmo rejzské, turkaňské, staročeské a kuklické. Ve střední a jižní části revíru pak pásmo grejfské, oselské a roveňské. Ostatní pásma jako hloušecké, nifelské, skalické, gruntecké, Alžbětino a štola Antonína Paduánského měla z hlediska těžby malý význam.

Celá oblast je tvořena silně zvrásněnými a metamorfovanými horninami kutnohorského krystalinika. Revír se člení na 3 kategorie - spodní šternbersko - čáslavskou, střední kutnohorskou a svrchní malínskou. Spodní šternbersko - čáslavská skupina obsahuje migmatity s vložkami amfibolitů, eklogitů, mramorů, erlánů a skarnů a dvojslídne a svorové ruly. Střední kutnohorská skupina zahrnuje ortoruly, ruly, svory a migmatity. Svrchní malínská skupina tvoří svrchní ruly, centrální migmatity a spodní migmatizované ruly. Mineralizace největšího rozsahu byla soustředěna na okrajích drobných hrástí – pásma staročeského, rejzského a turkaňského.

V pásmu nifelském a alžbětiném existovaly především širší zóny drobných trhlin s rozptýlenou mineralizací.

Typickými kyzovými ložisky v kutnohorských rudních žilách jsou polymetalické rudy s křemenokarbonátovou výplní žil a polymetalickou mineralizací - Pb, Zn, Cu a Ag.

Hydrotermální zrudnění je karbonského stáří a je vázáno na severní část centrálního moldanubického plutonu. [20], [21], [22]

4.2 Těžba kutnohorských rud v kontextu dějin

Přestože hlavním záměrem této studie není podrobný přehled historických událostí souvisejících s dolováním rud na Kutnohorsku, je důležité zmínit alespoň některé mezníky, které rozhodně měly vliv na dochované bohatství architektury Kutné Hory a dosáhla uznání zápisem města na Seznam světového dědictví.

V souvislosti se současnou environmentální problematikou je dobré připomínat si hloubku dovedností a znalostí starých hutníků, kteří bez teoretických znalostí chemie dokázali získávat stříbro i z velmi chudých a rozličných rud.

V kapitole věnované historii dolování autoři Petr Pauliš a Martin Bartoš (Sborník č. 9, s. 7,8) uvádějí, že k velkému rozmachu těžby stříbra došlo až koncem 13. století. První zmínky o těžbě se však kladou již do 10. století, kdy v Malíně působila slavníkovská mincovna.

Největší dosah měla těžba českého stříbra ve 14. století, roli v tomto období sehrála také neopomenutelná produkce českého zlata. V letech 1290 až 1350 se zde těžilo přibližně 55 kg čistého stříbra denně. Koncem 14. století nabyla Kutná Hora na politickém významu, především z důvodu koncentrace cizích báňských podnikatelů a zastoupení německého patriciátu. Po dobu husitských válek provázelo město útlumu těžby stříbra, došlo k uzavření mincovny a mnoho dolů bylo zavaleno. Město bylo dvakrát vypáleno.

Těžbu stříbra pozvedla až doba vlády Jagellonců na českém trůně v letech 1471 až 1526. Kutná Hora se opět stala centrem politického a hospodářského života, ale už ne takového významu, jako v době před husitskými válkami. Od poloviny 16. století došlo k dalšímu útlumu těžby, neboť se stříbro nacházelo ve stále větších hloubkách. Do Evropy bylo v tomto období také přiváženo stříbro z Ameriky, což snižovalo jeho cenu na trhu. Ekonomický a politický úpadek však nastal pro město během třicetileté války (1618 - 1648), po jejímž konci Kutná Hora ztratila statut hornického města a stala se obyčejným provinčním městečkem. Dolování se omezovalo jen na pokusné kutání, případná oživení neměla zvláštní úspěch a poslední pokusy byly realizovány v letech 1904 až 1905.

Pro nevalné výsledky byly pozastaveny důlní práce také v jižní části území v období 1942 - 1943. Od druhé světové války do roku 1991 probíhala těžba olověných, měděných a zinkových rud. Těžba byla soustředěna na dole Turkaňk, prohloubeném na 550 m pod povrch. V letech 1950 - 1952 a 1958 - 1966 byla těžena ruda z Rejského pásma, později pocházela převážná část dobývaných rud z Turkaňského pásma. V polovině roku 1991 byla těžba ukončena. O rok později byl důl definitivně uzavřen a zůstala stát jen těžní věž. Po celou dobu těžby pokračoval intenzivní báňský, vrtný i povrchový průzkum.

V Kutné Hoře bylo vytěženo 2 500 tun stříbra a 100 000 tun mědi během 400 let dolování [20], [21], [22]

5 Technologie zpracování kovonosných odpadů za účelem získávání stříbra

Následující kapitola, popisující staré hutnictví stříbra, je upravena dle Vaňka a Velebila, 2007. Metalurgické procesy popisované v historických dokumentech se v detailech značně odlišovaly, především složením vstupní suroviny a technologickém postupu zpracování meziproductů. Zatímco jednotlivé typy pecí i základní metalurgické zákonitosti zůstávaly stejné, pecní vsázky – tj. přísady, struskotvorné látky a složení polymetalické rudy velmi kolísaly (také v názvosloví) a nyní jsou v detailech většinou nedešifrovatelné.

Z pohledu novodobé (současné) metalurgie lze rozdělit historický proces hutnění sulfidické stříbrné rudy na čtyři fáze:

1. třídění rudy a další úpravy na vstupní sulfidický koncentrát
2. oxidace sulfidů pražením
3. redukce na kovové stříbro (resp. jeho slitinu s dalšími kovy)
4. oddělení a přečišťování (rafinace) stříbra

Podle charakteru můžeme vsázku sulfidické rudy rozdělit na 3 skupiny:

1. komplexní sulfidická ruda
2. galenitová ruda
3. ušlechtilá stříbrná ruda

1. Komplexní sulfidická ruda

Směs obecných minerálů jako je galenit, sfalerit, chalkopyrit, pyrit, arsenopyrit, pyrhotin. Stříbro bývá vázáno na tyto sulfidy v podobě mikroskopických inkluzí rozmanitých Ag-sulfosolí nebo přímo ve struktuře sulfidického minerálu. Kovnatost stříbra bývá obvykle v řádu prvních desetin procenta. Ostatní minerály bývají stříbrem až o řád chudší a jsou také hůře zpracovatelné, přesto byly, zejména v Kutné Hoře, jako stříbrné rudy využívány. Metalurgické zpracování komplexní sulfidické rudy byl vůbec nejnáročnější proces, který vyžadoval nejvíce technologických pochodů počínaje

opakovaným tavením na kamínek, vyvázáním železa do strusky, dále bylo nutné kamínek vypražit, vypražený koncentrát zolovnit atd.

Bohaté na stříbro byly také mnohé tetraedrity, zejména freibergity v Kutné Hoře a v Obecnici u Příbrami. Vůči ostatním obecným sulfidům byly na ložiscích objemově zastoupeny vždy jen v podřízeném množství. Freibergity (Ag > 18,14 hm. %) můžeme řadit i mezi ušlechtilé sulfidické rudy. Komplexní sulfidické rudy byly těženy a zpracovávány hlavně v Kutné Hoře.

2. Galenitová ruda

Stříbronosný *galenit* obsahoval stříbro v podobě mikroskopických inkluzí Ag - minerálů nebo přímo ve struktuře v řádech desetin procenta. V rámci zpracování byla ruda pražena, tavena, redukována na olovo, olovo bylo dále sháněno.

3. Ušlechtilá stříbrná ruda

Mezi ušlechtilé rudy stříbra se řadí především ryzí stříbro, *argentit* (*akantit*), *proustit*, *pyrargyrit*, *stefanit*, stříbronosný *tetraedrit* aj. Hlavní ložiska těchto vzácných rud, se v makroskopické podobě a v ekonomickém množství vyskytovala zejména v Jáchymově. Jejich zpracování bylo relativně lehké, jelikož stříbrnou rudu bylo možné přímo rozpouštět v olovu (zolovňovat) a následně shánět. [23], [50], [52]

5.1 Hutnické postupy používané při získávání stříbra

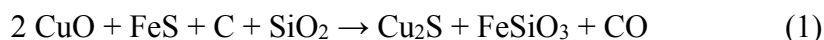
V následujícím textu je popsáno především zpracování komplexních sulfidických rud, u kterých stříbro při hutnění doprovází měď a je z ní oddělováno v závěrečné fázi. Důraz je kladen hlavně na Kutnou Horu a její hutnictví stříbra. Je vhodné také v této části práce zmínit skutečnost, na kterou poukazují odborné zdroje, zejména vysoká různorodost složení vsázky, absence nebo naopak interakce některých kroků.

5.1.1 Kamínek jako metoda úpravy rudniny

Hutní meziproducty v podobě měděného kamínku nebo niklového kamínku jsou výsledkem metody vytavování kamínku, která je aplikována při úpravě chudé rudy běžně dodnes. Procesem redukčního tavení rud za přítomnosti pyritu a struskotvorných přísad

vzniká jako hlavní produkt tzv. kamínek, což je vzniklá tavenina sulfidů kovů obsahující i malé množství kovů vyredukovaných. Při vytavování kamínku dochází k některým chemickým změnám vstupní suroviny. V kamínku je nejhojněji zastoupen Cu_2S , dále pak FeS , PbS a v menšinovém zastoupení také Ag_2S . Kamínky mají tmavou barvu, matně kovový vzhled a vysokou hustotu.

Cílem technologie výroby byla samozřejmě co možná největší výtěžnost mědi, tudíž bylo nutné vyseparovat z procesu železo, kterého tam bylo obsaženo výrazné množství. K tomu sloužilo oxidační pražení, při němž byla odstraněna část síry. Poněvadž FeS oxiduje přednostně, vznikala následně směs FeO , Fe_2O_3 a Cu_2S . Následným tavením této směsi za přítomnosti SiO_2 přecházelo Fe do Fe – silikátové strusky. Hmotnostní podíl Cu_2S v kamínku tak narůstal. V poslední fázi před samotnou redukcí na kovovou měď se používalo naprosté vypražení kamínku na CuO . Tavná směs v peci byla složena ze dvou vzájemně nemísitelných vrstev. Spodní vrstvu tvořil kamínek, na němž plynula svrchní Fe - silikátová struska, která byla z pece upouštěna. Mechanismů vytváření Fe - silikátové strusky a dalšího měděného kamínku popisuje rovnice 1:



Zmiňovaný postup předpokládá předběžnou oxidaci části Cu_2S na CuO oxidačním pražením. Částečným pražením pyritické rudy vznikl produkt s menším obsahem Cu (složený převážně Cu_2O , CuO , Fe_2O_3 , FeS a SiO_2) vhodný k vytavování kamínku. Výsledným produktem byla surovina zbavená nežádoucích příměsí, jako jsou Fe, Zn, silikáty, zbytky hornin atd. Při tavně přecházela většina stříbra ve formě sulfidu do vznikajícího kamínku. Takto vytavený kamínek obsahoval převážně Cu_2S a FeS a mohl být následovně taven s novou pecní vsázkou, která se skládala z rudy, strusek a dalších přísad. V peci, s otevřeným ústím probíhalo tavení často nepřetržitě až tři dny, proces mohl probíhat opakovaně, než došlo k ucházejícímu obohacení kamínku stříbrem.

5.1.2 Pražení – oxidace sulfidů na oxidy

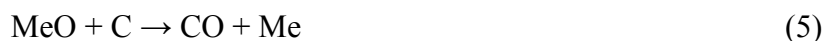
Přímá redukce sulfidů uhlíkem na volné kovy není termodynamicky schůdný proces. Proto bylo nutné nejdříve upravit sulfidy na oxidy pražením. Rudní koncentrát či kamínek z předchozího kroku byl podrcen a pražen v otevřených pecích v proudu vzduchu za občasného prohrabávání nebo jen na zapálených hromadách ve volné krajině. Poté byl

praženec opět podrcen a znovu pražen. Celý postup se opakoval několikrát až do chvíle čichové eliminace síry. Sulfidy byly oxidovány na SO₂ a kovy se navázaly na kyslík za vzniku oxidů. Z některých sulfidů, vlivem oxidace, vznikaly sírany, které byly zdrojem kamínku v následujícím redukčním tavení. Během pražení odešla ve spalinách většina arsenu a antimonu ve formě As₂O₃ a Sb₂O₃. Níže uvedené rovnice 2 a 3 popisují oxidační a sulfatační pražení, které probíhají v rámci různých chemicko - fyzikálních podmínek současně (Me = kov):

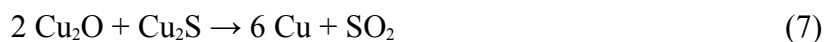


5.1.3 Redukční získávání kovů

Jakmile byly sulfidy kovů oxidačním pražením převedeny na oxidy, případně na sírany, mohla být provedena redukce kovů obsažených v surovině. Jako redukční činidlo se používal uhlík nebo olovo. Proces redukce na volné kovy je vyjádřen rovnicemi (4 – 6):



Při redukčním procesu se uplatňovala i redukce oxidů sulfidy vyjádřená rovnicí (7):



Historické prameny zabývající se tavbami poukazují na to, že při zpracování komplexních sulfidických rud nebyly výše uvedené postupy využívány prakticky čistě, ale byly raději využity různé mezistupně tavebního procesu od pražně - reakčního po pražně – redukční, často v jedné tavně.

Při tavbách probíhaly hlavně tyto chemické procesy (rovnice 8 - 13):





Redukční získávání kovů byl komplexní proces, při kterém docházelo k vyredukování kovů a odstraňování železitých a dalších příměsí do strusky. Samozřejmě docházelo i k částečné regeneraci sulfidů, což mělo za následek vznik kamínku.

Redukční tavení probíhalo v šachtové peci s otevřenou anebo uzavřenou výpustí. Pec byla napřed přehřátá roztavením malého množství lehko tavitelné strusky. Vlastní tavba v peci začala, jakmile bylo vloženo a roztaveno olovo v předpecí. Vstupní surovina obsahovala uhlí, pražené rudy, pražený kamínek i nepražené sulfidické rudy, klejt (PbO - coby jako oxidační činidlo působil na sirníky a současně jeho redukcí vznikalo olovo významné jako nosič stříbra, eventuálně jiných drahých kovů), křemen (podstatný pro vyvázání železa do strusky) atd. Po určité době byla otevřena výpust u dna pece a tavenina vytekla do kelímku v předpecí, kde se postupně rozvrstvila na několik nemísitelných vrstev, které ztuhly: zcela dole byl vytavený kov, tj. rudní olovo, na něm (při vyšším obsahu arsenu v rudě, případně neúplném vypražení rudy) vrstva míšně, ještě výše kamínek a na vrchu Fe - silikátová struska. Přítomné stříbro z velké části přešlo z kamínku do rudního olova. Složení vsázky a průběh tavby se pochopitelně řídily typem rudy a zkušenostmi hutníka, a bylo by tedy velmi obtížné pokoušet se dnes o přesnou chemickou rekonstrukci detailů dobových metalurgických procesů. Souhrnně lze říci, že při redukčním tavení unikla do kouřů část případného zbylého As, Sb, část Pb a většina zinku (vyredukovaný Zn se vzhledem ke své těkavosti vypařoval a ihned byl vzdušným kyslíkem oxidován na ZnO, který kondenzoval v kouřových komorách, pokud byly takové komory zbudovány. Do strusek přešlo zbylé Fe, část Zn (způsoboval zvýšenou viskozitu strusek) a značná část Pb ve formě silikátů.

Cílovými produkty byly opět kamínek. (ten ještě obsahoval část nevyredukovaného stříbra ve formě Ag₂S, a byl proto v procesu recyklován) a rudní olovo, do kterého přešla většina Ag a případných dalších barevných kovů obsažených v rudě. Dále většinou následoval celý komplex dalších taveb, které byly ve své podstatě redukční či koncentrační (protavovací) a podobaly se výše popsané tavbě. Jejich hlavním cílem bylo dál převést co nejvíce zbylého Ag z měděného kamínku do Pb a odstříbřit též další hutní meziproducty

a odpady obsahující Ag, a to jak z redukčních taveb, tak z následující kupelace, ságrování apod. K extrakci stříbra sloužilo Pb, slitina Pb – Cu a měděný kamínek (Cu_2S).

Cílovými produkty bylo hutní olovo obohacené Ag, černá měď obohacená Ag, měděný kamínek s větším či menším obsahem Ag. Snahou zřejmě bylo, aby co nejvíce Ag přešlo do hutního olova, které mohlo být rovnou sháněno, a co nejméně do měděného kamínku, potažmo černé mědi, která musela být ještě ságrována. Obsahy Ag v jednotlivých přísadách i meziproduktech byly velmi přesně sledovány průběh a z dochovaných zpráv o bilancích tavení se dnes proces jeví přes svoji složitost jako překvapivě účinný a promyšlený. Poté, co byl kamínek maximálně zbaven stříbra (do olova) a železa (do strusky), byl přetaven na „finální“ měděný kamínek, nyní už převážně Cu_2S . Ten byl několikrát důkladně pražen a nakonec redukčně taven na tzv. černou měď. Ta mohla být rafinována na čistou měď, jelikož ale většinou obsahovala ekonomicky významné množství Ag, byla nejprve dále zpracována tzv. ságrováním.

5.1.4 Rafinace stříbra

Po vyredukování kovů následoval proces získání vlastního stříbra, tedy oddělení stříbra ze slitiny kovů (černé mědi, rudního olova). Podle složení vstupní slitiny byla prováděna buď kupelace (pokud se slitina skládala převážně z Pb), nebo ságrování následované opět kupelací (u slitin s vysokým obsahem Cu). Získané surové stříbro bylo finálně čištěno tzv. přepalováním.

- **Ságrování** - vycezování černé mědi

Proces, kterým bylo ze slitiny černé mědi pomocí olova izolováno zbylé stříbro. Černá měď byla nejprve tavena s olovem v poměru zhruba 1 : 3. Vzniklá tavenina Pb – Cu - (Ag), ale i dalších prvků, byla následně zchlazena. V tuhé fázi je olovo v mědi téměř nerozpustné. Výsledná slitina se tedy skládala ze dvou oddělených fází. Vznikly dendritické krystaly mědi obklopené olovem. Prakticky veškeré stříbro během tohoto postupu přešlo do olova.

V praxi bylo nutno, následkem kolísavícího složení černé mědi, vlivu příměsí atd., ságrování několikrát opakovat a vedlejší produkty a odpady recyklovat. Pro efektivní ságrování musela slitina obsahovat minimálně 530 - 560 g Pb na 1g Ag.

Proces ságrování byl zaveden někdy okolo poloviny 15. století v Norimberku a vzápětí se rozšířil do Čech. Zprvu byl postup utajován, ale brzy začal být používán v celé Evropě. Do té doby byly na stříbro chudé měděné rudy zpracovávány na měď s vysokým obsahem Ag, poněvadž se Ag tehdejšími technologiemi nedalo oddělit. Oddělování stříbra od mědi ságrováním bylo ukončeno až zavedením elektrolytických metod.

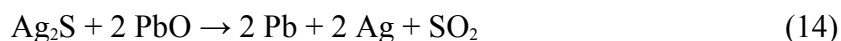
- **Kupelace** – shánění slitiny

Termín kupelace chápeme jako oddělení, shánění či odhánění stříbra z rudního olova. Do pece s roztaveným olovem, do kterého přešla většina stříbra, byl pomocí měchů vháněn vzduch. Olovo se na povrchu okamžitě oxiduje na oxid olovnatý (klejt), který je při teplotě pece kapalný. Z povrchu lázně je postupně upouštěn, zatímco stříbro se za těchto podmínek neoxiduje a postupně se v Pb – Ag lázni koncentruje. Část klejtu se též vsákne do materiálu níže za vzniku tzv. níštějoviny. Kupelace se provádí tak dlouho, dokud se na dně pece nezaleskne zrcadlově čistá hladina stříbrné taveniny. Takto vyrobené stříbro (hertovní stříbro) obvykle obsahovalo asi 90 % kovu, zbytek byly znečišťující příměsi.

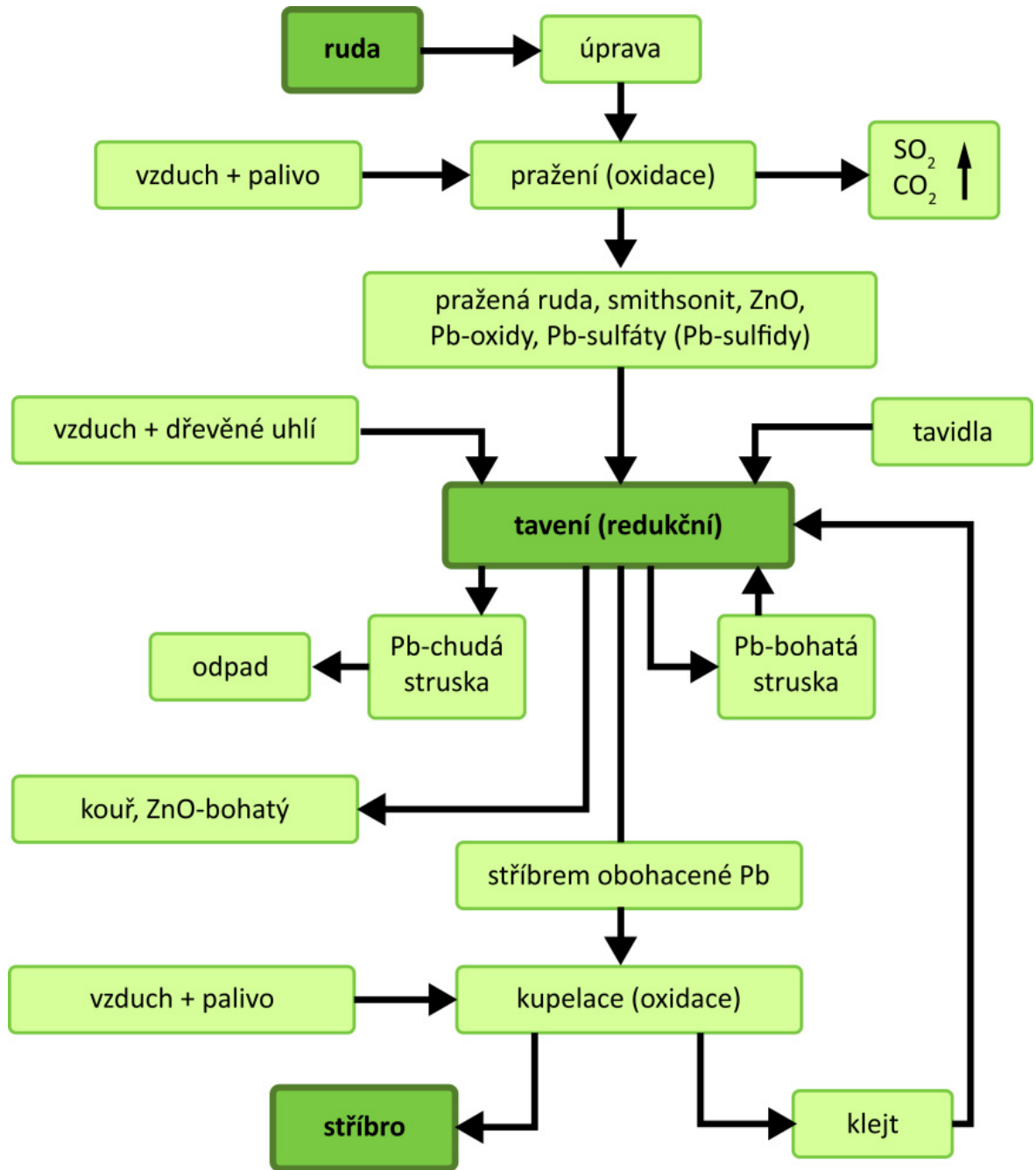
Nečistoty byly ze stříbra odstraňovány tzv. přepalováním, což bylo v podstatě dalším sháněním ve speciální kupelační nádobě, kde docházelo i k oxidaci kovových příměsí jako Cu apod. Oxidy nežádoucích kovů jsou vázány porézními stěnami nádoby. Výsledné vyrobené stříbro (přepalované stříbro) obsahuje 98 až 99 % Ag.

- **Zolovňování**

Jedná se o vyredukování kovů z rud. Využíváno zejména u bohatých až velmi bohatých stříbrných rud. Principem byla oxidace sulfidů, případně i jiných sloučenin stříbra klejtem (PbO) na hladině olova. Rudy byly přiváděny do roztaveného olova, kde začaly struskovat. Síra se oxidovala na SO₂ a veškeré stříbro se rozpustilo v olovu. Celý postup lze zjednodušeně vyjádřit rovnicí (14):



Pokud se jednalo o sulfidickou rudu, umožňoval tento technologický postup vynechat fázi oxidačního pražení. Tímto způsobem se vyrábělo stříbro v Kutné Hoře a v Jáchymově. Nevýhodou byla značná spotřeba olova. [23], [50], [51], [52]



Obrázek 2: Blokové schéma procesu získávání stříbra z rudy [25]

5.2 Bio-flotace

Bio-flotace je poměrně nová metoda pro zpracování rud a je definována jako selektivní oddělování užitečných složek od odpadních prostřednictvím interakce s mikroorganismy. [26] Jednou z možností bio-flotace je kombinace krátkodobého bakteriálního loužení a flotace.

Termínem flotace rozumíme způsob rozrušování užitečných nerostů mokrou cestou. Rozdružování flotačním způsobem se zakládá na využití rozdílu smáčitelnosti povrchu různých materiálů. Některé materiály jdou vodou smáčet snadno, kdežto jiné se smáčejí poměrně těžce. Měrná hmotnost materiálů nemá při flotačním rozdružování zásadní vliv. Flotační technologie vyžaduje jemný materiál. Maximální velikostní hodnoty u zrn vybraných surovin představuje tabulka 2. [27]

Tabulka 2: Maximální velikost zrn vybraných surovin při flotačním rozdružování v závislosti na jejich hustotě [28]

Flotovaná surovina	Hustota [kg/m ³]	Horní limitní velikost [mm]
Sulfidická ruda	5000 – 7000	0,15 – 0,25
Nesulfidická ruda	2500 – 4000	0,20 – 0,30
Černé uhlí	1400	1,0 – 2,0
Síra	1300	0,5 – 1,0

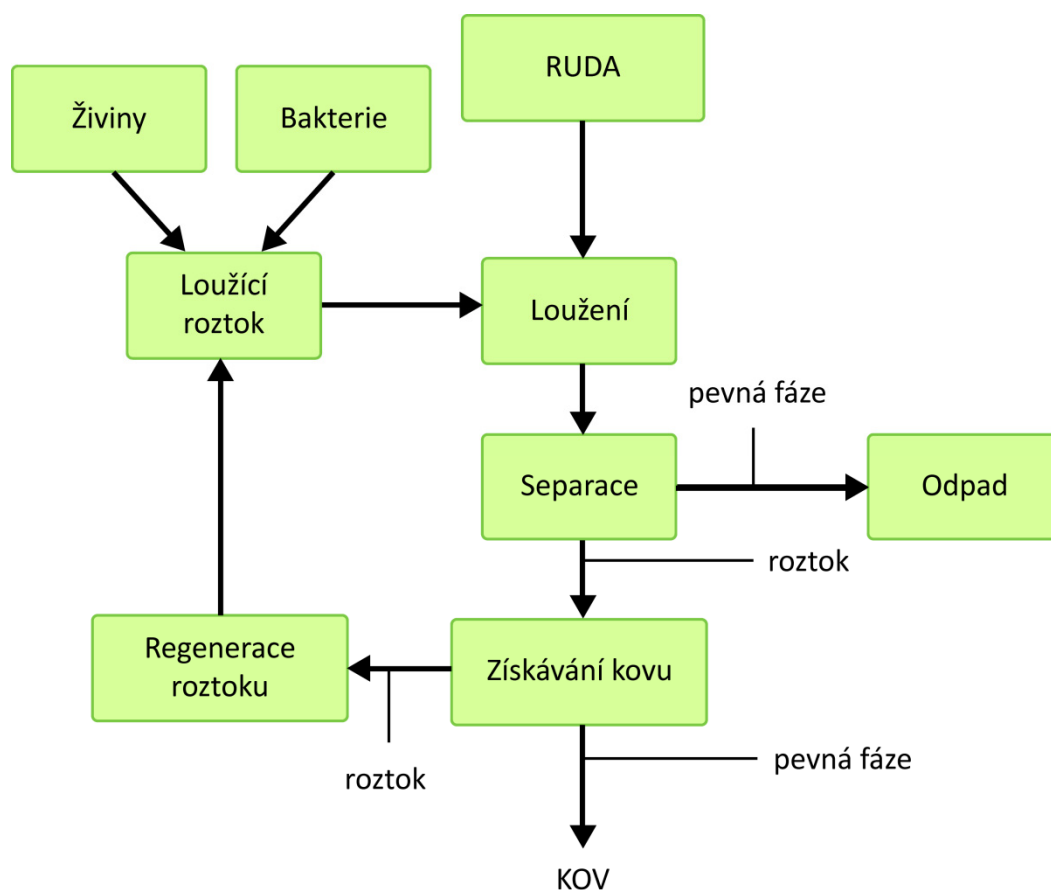
Biologickou flotační metodu lze využít i na zpracování rud s nízkým podílem užitečných nerostů, které se běžnými metodami nedají lehce rozdružovat.

Bio-flotace tedy vychází z klasické flotace jen s tím rozdílem, že je do flotační směsi přidáno médium s mikroorganismem, v našem případě s bakteriemi *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Osvědčená trojfázová flotace je obohacena o čtvrtou fázi – bio-fázi.

Bakterie AT. F. se používají obvykle pro bio-loužení sulfidických minerálů. Tyto bakterie podporují například povrchové chemické změny především u pyritu a potlačují tak jeho flotovatelnost při flotaci galenitu, sfaleritu a chalkopyritu v neutrálním pH. [30], [31], [32]

5.2.1 Bakteriální loužení

Bio-loužení je jednoduchá a efektivní technologie, díky které lze získat cenné kovy z chudých a velmi chudých rud a minerálů. Znovuzískání kovu ze sulfidických minerálů je založeno na aktivitě chemolitotrofních bakterií a hub (obrázek 3). Mikrobiologické loužení zaujímá stále významnější pozici a je považováno za velmi perspektivní. Častěji této metody je využíváno převážně v laboratorním měřítku. Tuto metodu můžeme zařadit mezi ekonomickou alternativu, méně náročnou technologii, na což je v dnešní době kladen velký důraz. Tato metoda spočívá v bio-katalytickém urychlování oxidačních procesů v důsledku čehož se těžce rozpustné sulfidy oxidují na snadno rozpustné sírany. [33], [35] „Jednoduše řečeno, je to způsob, jak můžeme pomocí mikroorganismů izolovat z prvotních i druhotných surovin významné kovy.“ [34]



Obrázek 3: schéma bakteriálního loužení rud [33]

Mikroorganismy používané pro mikrobiální loužení můžeme rozdělit na organismy Autotrofní (např. bakterie rodu *Acidithiobacillus*), tj. organismy, které získávají energii chemickou přeměnou anorganických látek (např. H₂, S, NH₃, H₂S, sloučeniny Fe), Heterotrofní (plísň, kvasinky) – tyto organismy využívají pro svůj růst organické látky (proteiny, uhlovodíky, organické kyseliny), Mixotrofní organismy (řasy, některé bakterie, masožravé rostliny) – jde o kombinaci autotrofního a heterotrofního způsobu výživy. [33]

5.2.2 Charakteristika bakterie *Acidithiobacillus ferrooxidans*

Mikroorganismus *Acidithiobacillus ferrooxidans* byl původně izolován a popsán nejen jako samostatný rod *Ferrooxidans* ale i jako příslušník rodu *Thiobacillus*. Do uvedeného rodu patří bakterie, které jsou nejvíce aktivní při rozpouštění kovů. Proces oxidace redukovaných sloučenin síry fyziologickou skupinou sirných bakterií se nazývá sulfurikace. Thionové bakterie mohou růst v extrémně nízkém pH (až 1). Samy produkují kyselinu sírovou, čímž se stávají hlavní příčinou tzv. mikrobiální koroze betonu a železných materiálů a vzniku kyselých důlních vod. [36]

Acidithiobacillus ferrooxidans nalezneme v přirozeném prostředí na ložiscích sulfidických rud, ale zvýšené koncentrace jsou zaznamenány v oblasti uhelných i uranových dolů, dále pak dolů se zvýšenými koncentracemi pyritu a sulfidů těžkých kovů. Jeho klíčová role spočívá ve schopnosti přeměny nerozpustných sulfidů na rozpustné sírany, avšak vedlejším projevem této přeměny jsou zvyšující se acidofilní vlastnosti okolního prostředí.

Původně byly tyto bakterie řazeny mezi organismy autotrofní, tzn. mezi organismy, které nevyžadují ke svému životu přítomnost organických látek. Nyní je skupina thionových bakterií řazena mezi chemolitotrofní mikroorganismy. Pro životní pochody získávají tyto organismy energii oxidací anorganických sloučenin a zdrojem uhlíku pro stavbu biomasy je CO₂. Mikroorganismus je aerobní (akceptorem elektronů je vzdušný kyslík).

Bakterie byla izolována z kyselých důlních vod z nejrůznějších lokalit, vždy v případech, pokud byla v minerálech přítomna síra nebo železo. První vyizoloval síruoxidující bakterie nizozemský botanik a mikrobiolog Martinus Wilhelm Beijerinck

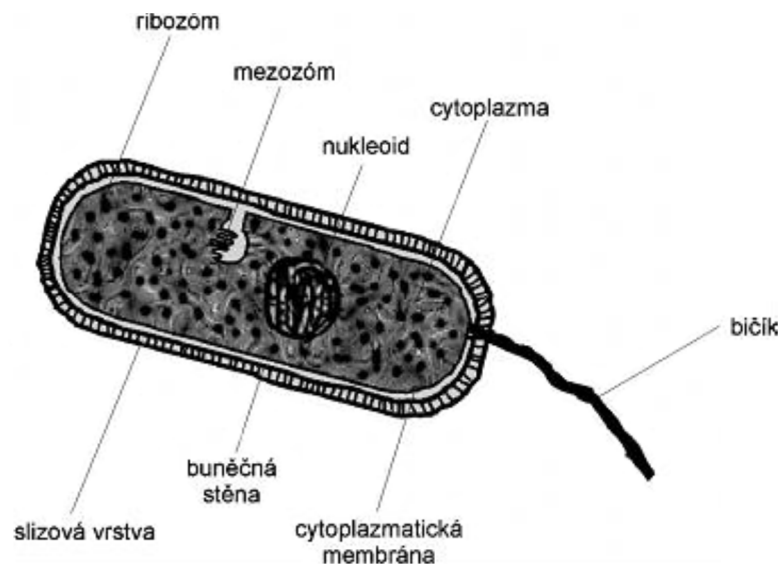
v roce 1904 a od této doby byl objeven velký počet těchto bakterií, z nich nejméně 14 druhů řadíme do rodu *Acidithiobacillus*.

V roce 1947 izoloval Colmer a Hinkle z uhelných drenážních vod mikroorganismus oxidující železo pod názvem *Thiobacillus ferrooxidans*. Až v 70. letech došlo k taxonomickému sjednocení tohoto druhu, když se dospělo k tomu, že předtím popsané druhy *Ferrobacillus ferrooxidans* a *Ferrobacillus sulfooxidans* představují jeden druh *Thiobacillus ferrooxidans*.

Spolu s bakteriemi *Thiobacillus*, který izolovali Waxmann a Joff v roce 1922 se staly základními mikroorganismy v procesu loužení sulfidických rud. [36]

Morfologie buňky *Acidithiobacillus ferrooxidans*

Buňky bakterie *Acidithiobacillus ferrooxidans* jsou pohyblivé, nesporulující, gramnegativní bakterie, jejichž okraje jsou zaoblené. Morfologicky jsou to tyčinky, které mají průměr 0,5 - 0,8 μm a délce 0,9 - 105 μm (obrázek 4). Pohyb buňky zajišťuje jeden bičík, který obvykle bývá delší než samotná buňka. V mladé kultuře jsou pohyblivé a s postupujícím stárnutím pohyblivost ztrácejí. Rozmnožování u těchto buněk probíhá příčným dělením. [26]



Obrázek 4: Stavba těla bakterie *Acidithiobacillus ferrooxidans* [33]

Buněčná stěna, pokrytá slizovou vrstvou, se nacházející na povrchu buňky a slouží jako mechanická ochrana buňky před nepříznivými vnějšími vlivy. Je zodpovědná za tvar buňky, uchovává v buňce potřebnou vlhkost a vyrovnává osmotický tlak mezi buňkou a okolím. Buněčná stěna je pevná, ale přitom i elastická a propustná pro soli, nízkomolekulární a některé vysokomolekulární látky.

Vnitřní prostor buňky vyplňuje cytoplazmatický roztok, který obsahuje jednotlivé orgány. Cytoplazma je koncentrovaný vodní roztok mnoha různých bio-molekul. Nukleotid (jádru) obsahuje fibrily, které jsou tvořeny vlákny kyseliny deoxyribonukleové. Jádro nemá vlastní membránu, i když je viditelně odděleno od cytoplazmy. Nukleotid má nepravidelný tvar a je nositelem genetických informací.

Další z nepostradatelných orgánů jsou ribozomy. Jedná se o tělíška složená z RNA a bílkovin. Jejich hlavní úlohou je syntéza různých typů bílkovin.

Cytoplazmatickou membránou je ohraničena cytoplazma buňky, která je uložena pod buněčnou stěnou. Její tloušťka je cca 7 - 8 μm . Regulace propustnosti buňky a podíl na energetické přeměně v její dýchací soustavě a transfer elektronů jsou další dvě významné funkce cytoplazmy.

V cytoplazmě se rovněž vyskytují mesozomy a někdy ještě vnitrochromozomové molekuly DNA, která má prstencový tvar – tzv. plazmidy. Počátek a průběh dělení buňky patrně také ovlivňují mesozomy. Plazmidy jsou pravděpodobně zodpovědné za adaptační schopnosti buňky. Životní procesy buňky neovlivňuje neúčast plazmidů. [36]

Metabolismus bakterií *Acidithiobacillus ferrooxidans*

Metabolismus bakterií *Acidithiobacillus ferrooxidans* je realizován v buňkách ve dvou procesech – oxidací anorganických látek za vzniku energie a fixace CO_2 .

Tyto dva výše uvedené procesy jsou navzájem úzce spojeny a vzájemně se regulují. Při oxidaci redukovaných anorganických sloučenin dochází k tomu, že elektrony přenášeny na strukturu s vyšším elektrodovým potenciálem v případě *Acidithiobacillus ferrooxidans* až na kyslík. Množství takto uvolněné energie je přímo úměrné rozdílu elektrodových potenciálů oxidujících a redukujících komponentů v redox pochodu. Pokud je změna volné energie v některém stupni tohoto pochodu velká, může být biologická oxidace spjata s procesem fosforylace.

V tomto pochodu je při styku ATP s ADP a anorganickým P uvolněná energie, která je ukládána do chemické vazby vzniklé molekuly.

ATP plní v buňce 2 nejvýznamnější úkoly:

- zásobárna energie pro syntézu buněčného materiálu
- účastní se redukce nukleotidů NAD a NADP

NAD a NADP fungují jako zdroje H₂ k redukci CO₂ v Calvinově cyklu. [36]

Kultivace bakteriální kultury *Acidithiobacillus ferrooxidans*

Pro proces loužení sulfidů je třeba zajistit optimální podmínky, nebo-li faktory (viz tabulka 3) ovlivňující činnost bakterií, aby proces probíhal co nejaktivněji a nejefektivněji.

*Tabulka 3: Faktory ovlivňující činnost bakterií *Acidithiobacillus ferrooxidans* [36]*

Fyzikálně – chemické faktory	Biologické faktory	Technologické faktory
pH prostředí, oxidačně - redukční potenciál, teplota, stupeň aerace, koncentrace O ₂ a CO ₂	koncentrace mikroorganismů a jejich nárůst, redukční potenciál, adaptace kultury, mineralogické složení živé půdy, použití směsi kultur	způsob promíchávání suspenze, způsob aerace, poměr tuhé a kapalné fáze v suspenzi, zrnitost louženého materiálu, doba loužení

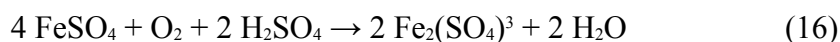
Optimální teplota prostředí pro činnost a růst bakterií se pohybuje v rozmezí 25 – 30 °C. Při teplotě 40 °C přestávají být aktivní a dochází k pozastavení rozmnožování, při 50 °C a více bakterie hynou. V důlních vodách se vyskytují při teplotě 2 – 4 °C, ovšem nejsou aktivní a jsou schopné vydržet teplotu až -20 °C. Optimální pH prostředí se nachází v rozmezí 1,7 – 3. V důlních vodách se mohou bakterie AT. F. vyskytovat i při pH 7 – 7,6, ale v takovýchto podmínkách jsou neaktivní. Stoupne-li pH na hodnotu 9,0, dochází k okamžitému usmrcení. Bakterie jsou stabilní jen v prostředí s nízkým pH. [40]

Biologické loužení se uskutečňuje pomocí dvou mechanismů, přímé a nepřímé oxidace, přičemž oba probíhají zároveň.

Přímé bakteriální loužení

Přímé loužení je založeno na degradaci minerálů enzymatickou oxidací. K uskutečnění tohoto procesu je nutný přímý kontakt mezi povrchem minerálu a bakteriemi. Bakterie zprostředkovávají transformaci nerozpustných sulfidů kovů na rozpustné sírany během biochemické reakce. V několika enzymaticky katalyzovaných krocích se uskutečňuje oxidace na síran. Povrch minerálu musí být před oxidací ve vodním prostředí disociován a takto uvolněný sulfidový anion mohl vstoupit do metabolismu bakterie: Bakterie zachytí pomocí svého enzymatického systému sulfidový iont a oxidují jej na síran. Disociační rovnováha se tímto posune ve směru rozpustného síranu, což umožní další disociaci nerozpustného sulfidu. Aby reakce proběhla, musí být zajištěn přísun kyslíku.

Pro názornou ukázkou je uveden příklad oxidace pyritu, který je během přímého bakteriálního loužení oxidován na síran železitý dle rovnice 15 a 16:

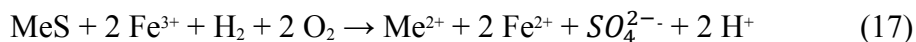


U oxidace železnatého kationtu kyslíkem nastane exotermická reakce. Při hodnotách pH nad 5,5, se jedná o velmi rychlou reakci. S poklesem pH v průběhu loužení klesá i rychlost oxidace Fe^{2+} a to s každým poklesem pH o jednotku klesne rychlost oxidace 100x. Dostane - li se pH na hodnoty 2 - 3,5, není již rychlost kyselosti prostředí dále ovlivňována. Přesto bakterie *Acidithiobacillus ferrooxidans* svým katalytickým účinkem dokáže několikanásobně zvýšit rychlost oxidace i v kyselém prostředí. [33], [41], [42]

Nepřímé bakteriální loužení

Při nepřímém způsobu loužení dochází při vzájemném působení minerálu s produkty metabolismu mikroorganismů. Podstatou mechanismu nepřímé cesty loužení je oxidace substrátu síranem železitým za vzniku síranu příslušného kovu, síranu železnatého a v případě sulfidů také elementární síry S^0 . Mikroorganismy opakovaně oxidují

dvojmocné železo na trojmocné. Tyto přeměny probíhají čistě chemicky, jak při aerobních tak při anaerobních podmínkách, podle následující rovnice:



Aby byl v roztoku dostatek železa, musí se rozpouštění kovů uskutečňovat při hodnotách pH menších jak 5. Při tomto pH je aktivita bakterií nejvyšší a např. rod *Acidithiobacillus* reoxiduje vznikající železnatý kationt zpět na železitý, který se znovu zapojí do reakce. Při nepřímém způsobu bioloužení není mikroorganismus v přímém kontaktu s povrchem louženého minerálu. Mikroorganismy tedy mají pouze katalytickou funkci, protože napomáhají deoxidaci železnatých kationtů na železité. Při pH 2 – 3 je bakteriální oxidace (reoxidace) železnatých kationtů $10^5 - 10^6$ krát rychlejší než oxidace chemická. [33], [41], [42]

5.2.3 Pěnová flotace

V dnešní době nachází flotace široké uplatnění nejen v rámci úpravy primárních surovin, ale i surovin sekundárních, jakými jsou například kovonosné odpady. Flotace se také využívá při čištění odpadních vod, v papírenském průmyslu, v biotechnologiích, při rozduřování plastů a v dalších průmyslových odvětvích.

Flotační metoda je založená na principu rozdílných chemicko-fyzikálních vlastnostech jednotlivých povrchů materiálů určených k rozduřování. Jedná se především o rozdílné povrchové napětí povrchů jednotlivých materiálů. Jednoduše řečeno jsou materiály méně a více smáčivé. Ve flotaci probíhají děje na fázových rozhraních **kapalina-vzduch, kapalina - kapalina, kapalina - pevná látka a pevná látka - vzduch**. Existují i další interakce jako například olej-voda v rámci olejové flotace nebo pevné částice-pevné částice při flotaci na nosiči. [46], [47], [48]

Zde si můžeme popsat například způsob rozduřování, který se zakládá na výběrovém spojování vzduchových bublinek s minerálními zrny na principu vzduchových bublinek s minerálními zrny na principu rozdílnosti přirozených nebo reagenty vyvolaných vlastností povrchu. Spojování vzduchových bublinek s minerálem závisí na fyzikálních a chemických vlastnostech jeho povrchu a je ovlivňován přísadami. Agregáty – minerál a vzduchová bublinka vyplouvají na povrch a na hladině rmutu vytvářejí mineralizovanou pěnu, která se stírá, čímž se užitečný materiál oddělí od jaloviny. [43], [44], [45], [49]

6 Experimentální část

V této části práce byly prováděny laboratorní experimenty, jejichž úkolem bylo pomocí bakterie *Acidithiobacillus ferrooxidans* narušit vazby sulfidů a stříbro uvolnit do flotačních koncentrátů. Vzorek strusky pochází z Kutné Hory konkrétně z odvalu Vrchlice, který vznikl po těžbě a hutnění stříbrné rudy v minulém století. Struskovou haldu můžeme vidět na obrázku 5 a vzorek strusky před drcením na obrázku 6.



Obrázek 5: Odval strusky v údolí říčky Vrchlice na kutnohorsku

Kvůli neznalosti petrologického složení strusky byl vzorek po drcení a mletí podroben rentgenové fluorescenční analýze. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4: Zastoupení hlavních minerálů ve strusce [54]

Minerál	Hmotnostní zastoupení [%]
Amorfní složka	67,6 ± 2,82
Fayalit (Fe ₂ SiO ₄)	30,46 ± 2,67
Křemen (SiO ₂)	1,94 ± 0,45



Obrázek 6: Vzorek strusky [foto autor]

6.1 Příprava média pro loužení

Pro potřebu loužícího procesu bylo dle návodu připraveno živné medium 9K Silverman pro kultivaci bakteriální kultury AT. F. Kultivace probíhala 14 dní za intenzivního vzduchování při laboratorní teplotě 20 °C. Po uplynutí této doby byl vzorek naočkován na agarové půdy pro stanovení koncentrace bakteriálních buněk v roztoku. Bylo zjištěno, že na 1 ml připadá $4 \cdot 10^8$ buněk. Složení živného media 9K je uvedeno v tabulce 5.

Tabulka 5: Složení kultivačního média pro AT. F., převzato [55]

Chemikálie	Silverman 9K
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3,0 g
KCl	0,1 g
K_2HPO_4	0,5 g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0,5 g
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,01 g
H_2SO_4	1,0 ml 10 N k pH 3,5
H_2O	700 ml
$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	44,4 g

6.2 Příprava vzorku

Vzorek strusky byl podrcen v čelistovém drtiči obr, následně rozemlet ve vibračním mlýně a upraven na zrnitost pod 0,2 mm použitím vibračního třídiče (obrázek 7).



Obrázek 7: Zleva: čelistový drtič, vibrační mlýn, vibrační třídič [foto autor]

Takto připravená struska byla navážena po 50 gramech do osmi kádinek, do kterých bylo přidáno 100 ml kultivačního média s naočkovanými bakteriemi *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Doba působení bakterií na strusku byla postupně 1 hodina, 1 den, 3 dny a 5 dní. Vzorky byly ponechány na klidném místě, kde za stacionárních podmínek probíhalo bioloužení (obrázek 8). Obsah každé kádinky byl dvakrát denně promícháván.



Obrázek 8: Loužení stříbronosné strusky [foto autor]

6.3 Metodika bio-flotačních testů

Všechny testy flotace byly realizovány na pneumaticko-mechanickém laboratorním flotátoru VRF - 1 (obrázek 9) s objemem flotační cely 1 dm³ s automatickým stíráním flotační pěny.



Obrázek 9: Pneumaticko-mechanické flotační zařízení VRF - 1 [foto autor]

Podmínky flotace:

- navážka: 50 g strusky
- zrnitostní třída vzorku: 0 – 0,2 mm
- flotační pěnič: pine oil
- dávka flotačního pěniče: 100 g·t⁻¹
- flotační činidlo: amyloxantogenát draselný (KAX)
- dávka flotačního činidla: 100 g·t⁻¹
- počáteční pH: 2,4
- modifikace pH na hodnotu 9: NaOH (50 %ní)
- agitační doba: 5 minut
- flotační čas: 15 minut

Vzorek stříbronosné strusky byl podroben flotačnímu testování za různých vstupních podmínek, tj. flotační testy probíhaly v kyselém i zásaditém prostředí a po různé době bakteriálního loužení.

Po uplynutí doby působení bakterií na strusku se rmut nalil do flotační cely, která byla doplněná vodou na objem 1 dm³. V každém časovém období bylo vždy u jednoho vzorku modifikováno pH na hodnotu 9 pomocí 50%ního NaOH. Nádoba se nasadila na flotační zařízení a spustilo se promíchávání. Poté bylo nalito 5 ml připraveného roztoku amyloxantogenátu draselného (KAX), což odpovídá dávce 100 g·t⁻¹ suroviny. Po 2 minutách byl do rmutu přidán pěnič pine oil (5 kapek). Následovala 5 minutová agitace. Po uplynutí agitační doby začal samotný proces flotace. Zapnul se přívod vzduchu do směsi (započalo provzdušňování) a stírací zařízení. Vznikající pěna koncentráту byla stírána do připravené kádinky. Během celého procesu flotace se stříčkou oplachovala stírací klapka a boční stěny flotační cely, aby na ní neulpíval koncentrát. Získané flotační produkty (koncentrát a odpad) se zfiltrovaly pomocí tlakového filtračního zařízení a vysušily v horkovzdušné sušárně při teplotě 105 °C (obrázek 10).



Obrázek 10: Vlevo: filtrace vzorku; vpravo: horkovzdušná sušárna [foto autor]

Po vysušení byly všechny vzorky zváženy a stanovily se výnosy (obrázek 11). Ve Zdravotním ústavu se sídlem v Ostravě byly metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP - MS) stanoveny obsahy Ag.



Obrázek 11: Vzorky připravené pro analýzu [foto autor]

Následující tabulka představuje přehled všech navážek koncentrátů a odpadů po flotaci a vysušení vzorků.

Tabulka 6: Přehled hmotností vzorků po flotaci

doba loužení	kyselé pH			zásadité pH		
		pH	hmotnost sušiny [g]		pH	hmotnost sušiny [g]
1. hodina	VZ1-koncentrát	2,4	14,38	VZ2-koncentrát	9,0	15,76
	VZ1-odpad		35,62	VZ2-odpad		34,24
1. den	VZ3-koncentrát	2,4	15,98	VZ4-koncentrát	9,0	15,21
	VZ3-odpad		34,02	VZ4-odpad		34,79
3. dny	VZ5-koncentrát	2,4	14,61	VZ6-koncentrát	9,0	15,54
	VZ5-odpad		35,39	VZ6-odpad		34,46
5. dní	VZ7-koncentrát	2,4	14,15	VZ8-koncentrát	9,0	16,7
	VZ7-odpad		35,85	VZ8-odpad		33,30

Zdroj: vlastní výzkum a zpracování

VZ1...vzorek 1 loužený 1 hodinu, flotace proběhla za kyselého pH

VZ2...vzorek 2 loužený 1 hodinu, flotace proběhla v zásaditém pH

VZ3...vzorek 3 loužený 1 den, flotace proběhla za kyselého pH

VZ4...vzorek 4 loužený 1 den, flotace proběhla v zásaditém pH

VZ5...vzorek 5 loužený 3 dny, flotace proběhla za kyselého pH

VZ6...vzorek 6 loužený 3 dny, flotace proběhla v zásaditém pH

VZ7...vzorek 7 loužený 5 dní, flotace proběhla za kyselého pH

VZ8...vzorek 8 loužený 5 dní, flotace proběhla v zásaditém pH

7 Vyhodnocení analýz

V této kapitole jsou zaznamenány jednotlivé výsledky flotačních testů, jejímž cílem bylo co nejvíce navýšit kovnatost koncentráту pomocí flotační metody s využitím bakterie *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Dosažené výsledky jsou uvedeny v tabulkách (kapitola 7.1) a grafech (kapitola 7.2).

7.1 Výsledky bio-flotace stříbronosné strusky

Na základě stanovené kovnatosti stříbra v jednotlivých produktech flotace byly vypočítány výnosy a výtěžnosti stříbra ve zpracovaných vzorcích. V následujících tabulkách 4 – 7 jsou uvedeny výsledky bio-flotace vzorků stříbronosné strusky z kutnohorského odvalu Vrchlice.

Tabulka 7: Doba působení bakterií 1 hodina

	Produkt	Výnos [%]	Kovnatost Ag [mg·kg ⁻¹]	Výtěžnost [%]	Obohacení
	P	100	44,7	100	
pH < 7	K	28,24	111	70,13	2,48
	O	71,76	18,6	29,87	
pH > 7	K	31,96	81,3	58,13	1,82
	O	68,04	27,5	41,87	

Zdroj: vlastní výzkum a zpracování

P *přívod*

K *koncentrát*

O *odpad*

V tabulce 7 jsou vyhodnoceny výsledky flotace strusky po 1. hodině loužení. Vzorky byly flotovány jak v kyselém prostředí o hodnotě pH 2,4, tak v zásaditém prostředí o hodnotě pH 9,0. Z výsledku je parné, že lepší kovnatosti bylo dosaženo flotací v kyselém prostředí, kde byl vzorek nakoncentrován se vstupním obsahem 44,7 mg·kg⁻¹ stříbra až na téměř trojnásobnou hodnotu 111 mg·kg⁻¹ při výnosu 28,24 % a výtěžností 70,13 %.

Tabulka 8: Doba působení bakterií 1 den

	Produkt	Výnos [%]	Kovnatost Ag [mg·kg ⁻¹]	Výtěžnost [%]	Obohacení
	P	100	44,7	100	
pH < 7	K	31,09	80,6	56,06	1,80
	O	68,91	28,5	43,94	
pH > 7	K	33,71	72,8	54,90	1,63
	O	66,29	31,6	45,10	

Zdroj: vlastní výzkum a zpracování

V tomto případě byly výsledky flotace strusky vyhodnoceny po 1 dnu. Flotace proběhla opět v podmínkách zásaditého a kyselého prostředí. Z tabulky 8 vyplývá, že bylo dosaženo lepší kovnatosti opět v kyselém prostředí. Přičemž koncentrace stříbra dosáhla necelé dvojnásobné hodnoty 80,6 mg·kg⁻¹ při výnosu 31,09 % a výtěžností 56,06 %.

Tabulka 9: Doba působení bakterií 3 dny

	Produkt	Výnos [%]	Kovnatost Ag [mg·kg ⁻¹]	Výtěžnost [%]	Obohacení
	P	100	44,7	100	
pH < 7	K	28,14	103	64,84	2,30
	O	71,86	21,9	35,16	
pH > 7	K	31,47	81,8	57,59	1,83
	O	68,53	27,6	42,41	

Zdroj: vlastní výzkum a zpracování

V tabulce 9 jsou vyhodnoceny výsledky flotace strusky po 3 dnech loužení. Vzorky byly flotovány opět jak v kyselém, tak v zásaditém prostředí. Z výsledku je parné, že lepší kovnatosti bylo dosaženo flotací v kyselém prostředí, kde jsme vzorek nakoncentrovali se vstupním obsahem 44,7 mg·kg⁻¹ stříbra až na hodnotu 103 mg·kg⁻¹ při výnosu 28,14 % a výtěžností 64,84 %.

Tabulka 10: Doba působení bakterií 5 dní

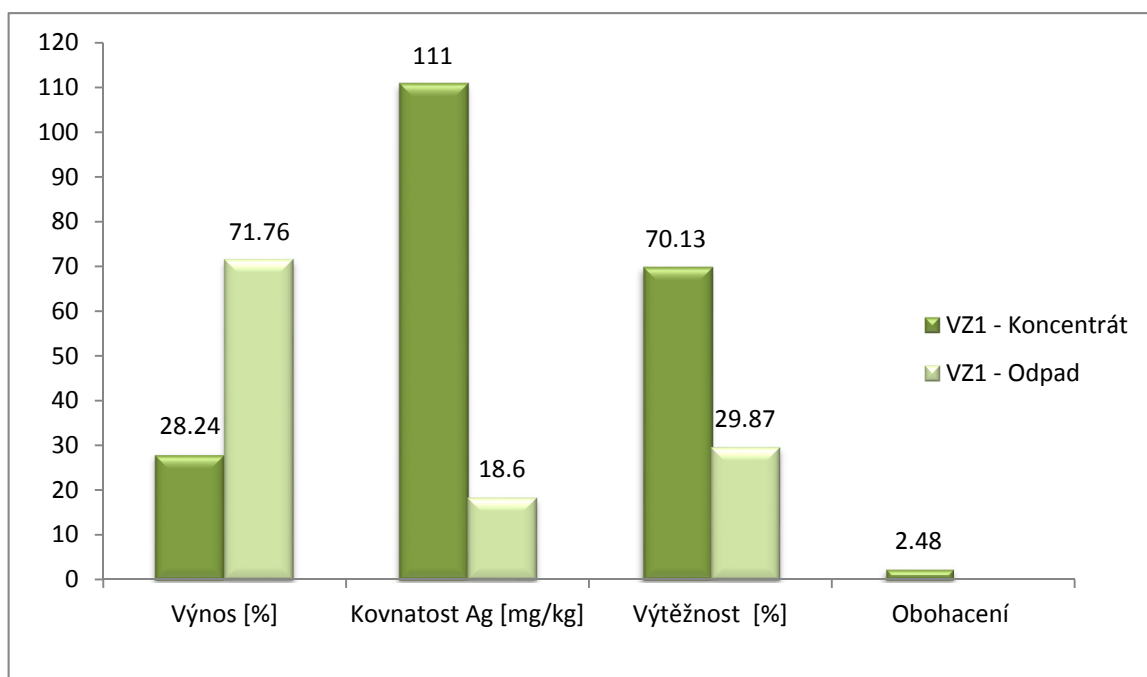
	Produkt	Výnos [%]	Kovnatost Ag [mgkg ⁻¹]	Výtěžnost [%]	Obohacení
pH < 7	P	100	44,7	100	
	K	27,58	95,2	58,74	2,13
	O	72,42	25,5	41,26	
pH > 7	K	33,79	86,9	65,70	1,94
	O	66,21	23,2	34,30	

Zdroj: vlastní výzkum a zpracování

Zde byly výsledky flotace strusky vyhodnoceny po 5 dnech. Flotace proběhla opět v podmínkách zásaditého a kyselého prostředí. Z tabulky 10 vyplývá, že bylo dosaženo lepší kovnatosti opět v kyselém prostředí. Přičemž koncentrace stříbra dosáhla více než dvojnásobné hodnoty vůči vstupnímu vzorku, a to 95,2 mg·kg⁻¹ při výnosu 27,58 % a výtěžnosti 58,74 %.

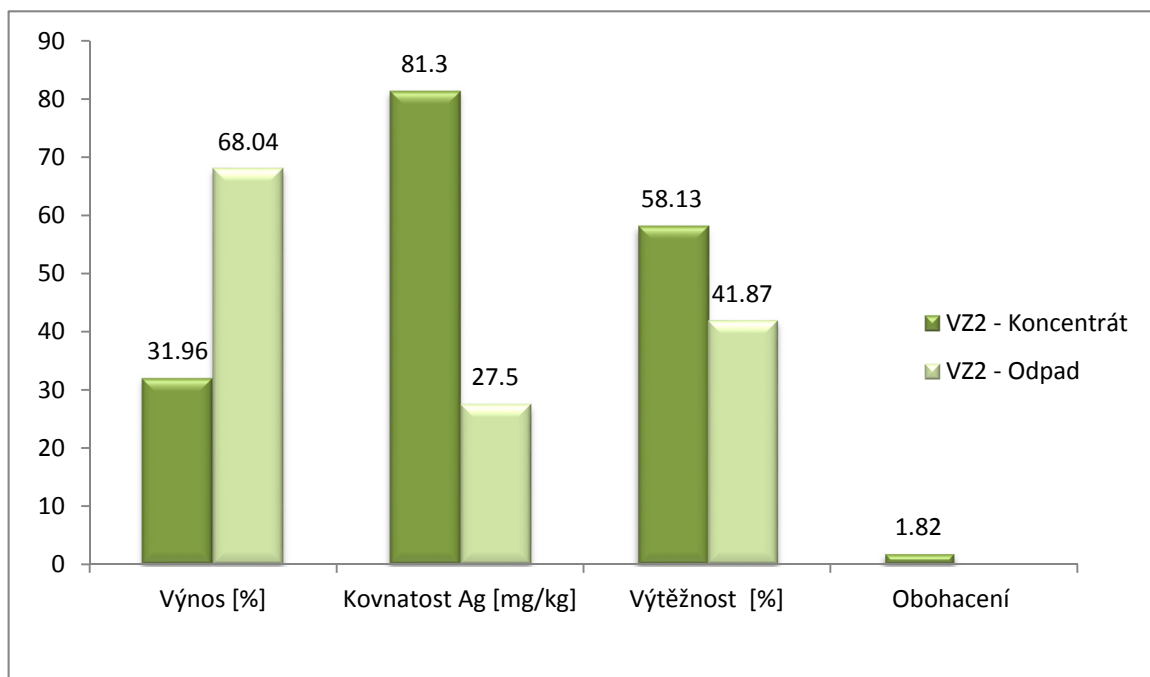
7.2 Grafické znázornění výsledků bio-flotace stříbronosné strusky

Obrázky 12 – 22 představují grafické znázornění výsledků bio-flotace stříbronosné strusky z kutnohorského odvalu Vrchlice.



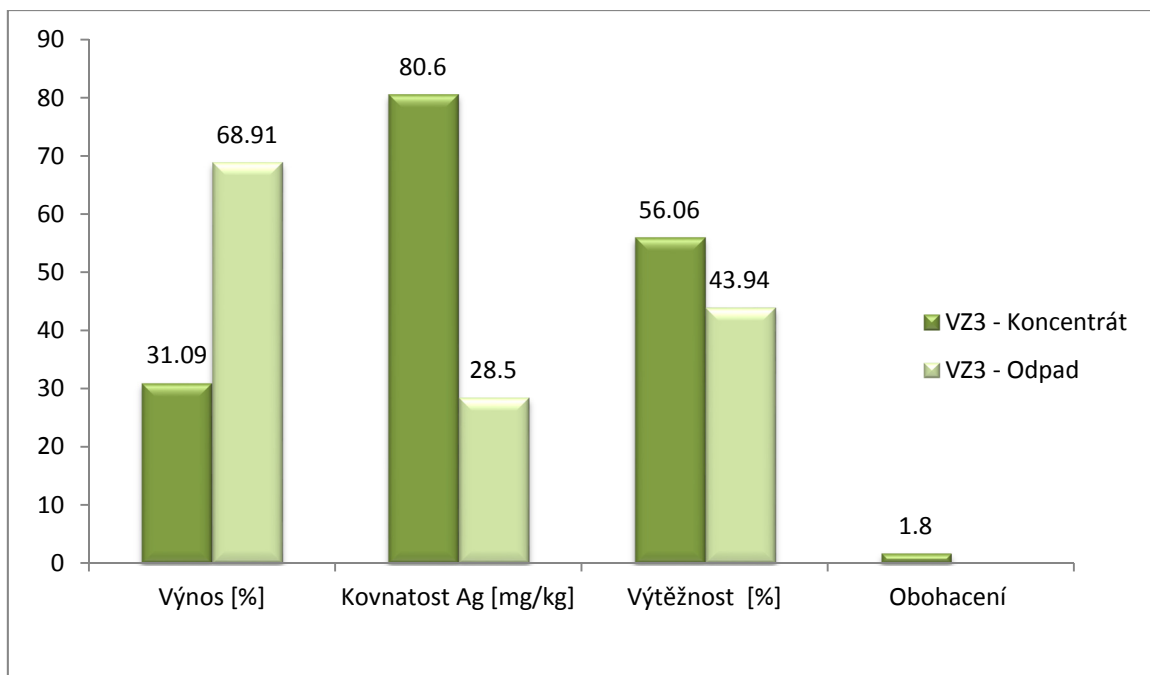
Obrázek 12: Graf vzorku 1 louženého 1 hodinu, flotace proběhla za kyselého pH

V Obrázku 12 je graficky znázorněn vzorek loužený 1 hodinu a flotovaný v kyselém prostředí. Kde byl koncentrát obohacen 2,48 krát.



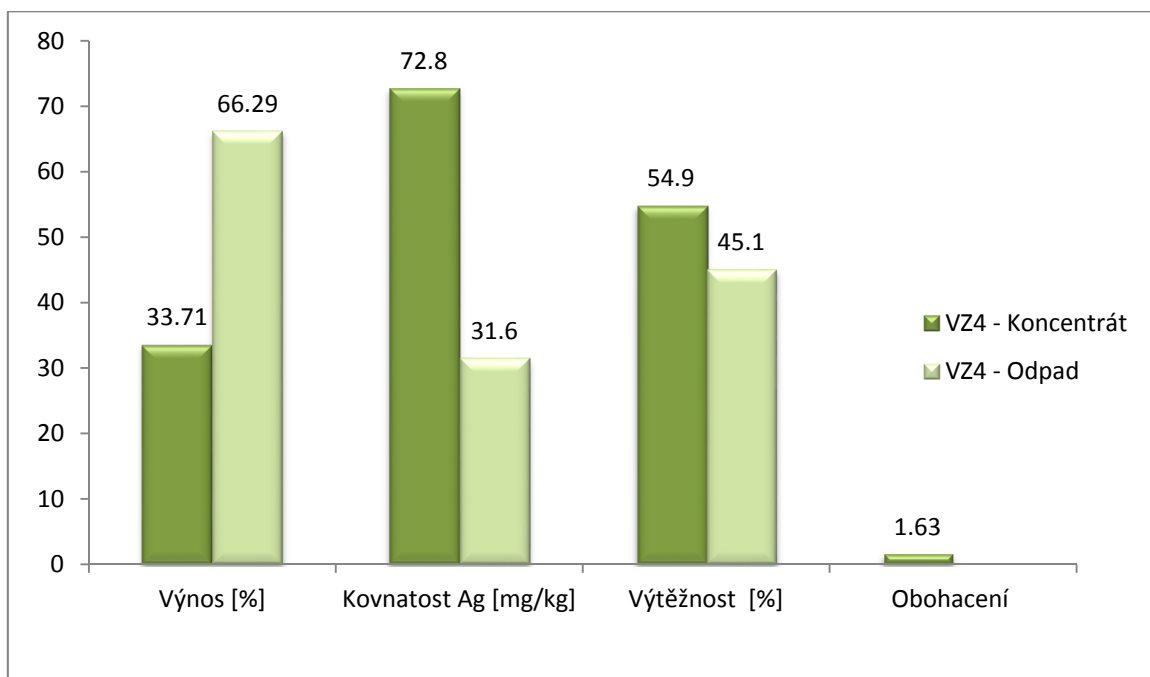
Obrázek 13: Graf vzorku 2 louženého 1 hodinu, flotace proběhla v zásaditém pH

V tomto grafu (obrázek 13) je zobrazen vzorek loužený 1 hodinu a flotovaný v zásaditém prostředí. Koncentrát byl obohacen 1,82 krát.



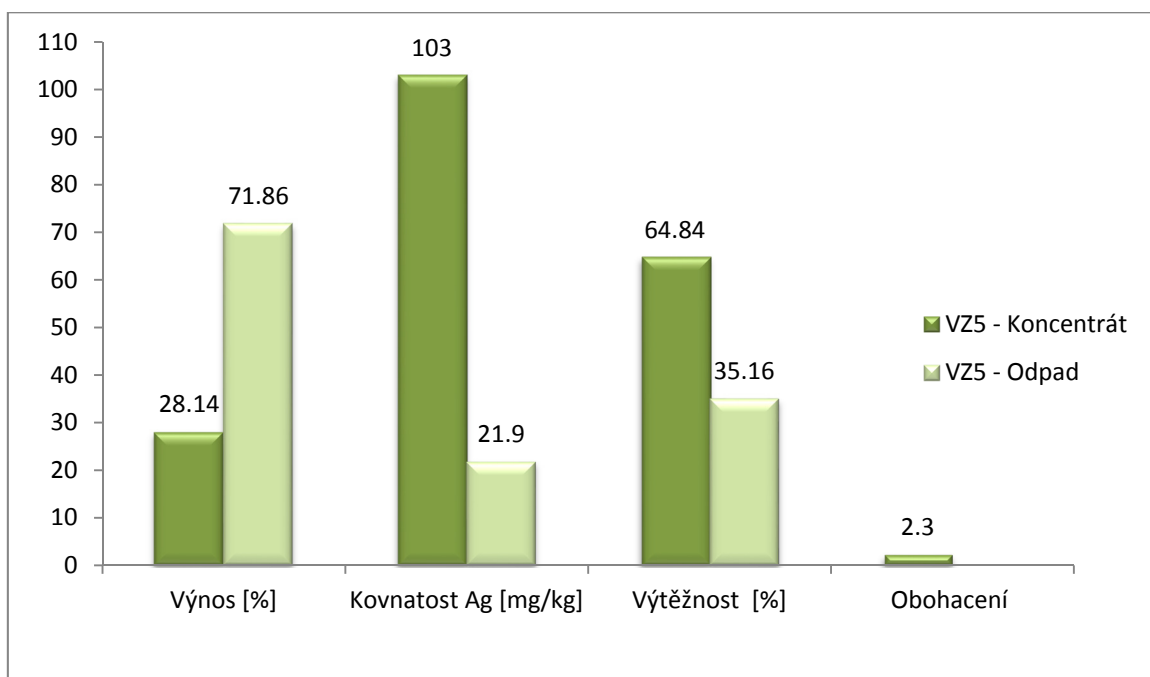
Obrázek 14: Graf vzorku 3 louženého 1 den, flotace proběhla v kyselém pH

V Obrázku 14 je graficky znázorněn vzorek loužený 1 den a flotovaný v kyselém prostředí. Kde byl koncentrát obohacen 1,8 krát.



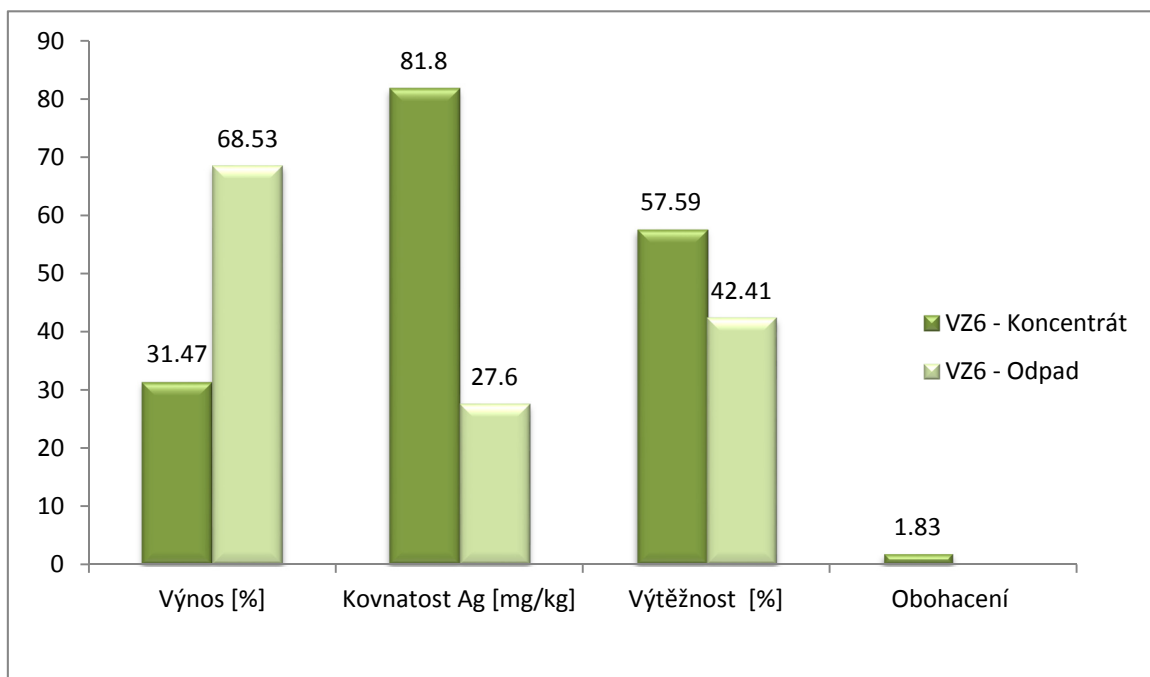
Obrázek 15: Graf vzorku 4 louženého 1 den, flotace proběhla v zásaditém pH

V tomto grafu (obrázek 13) je zobrazen vzorek loužený 1 den a flotovaný v zásaditém prostředí. Koncentrát byl obohacen 1,82 krát.



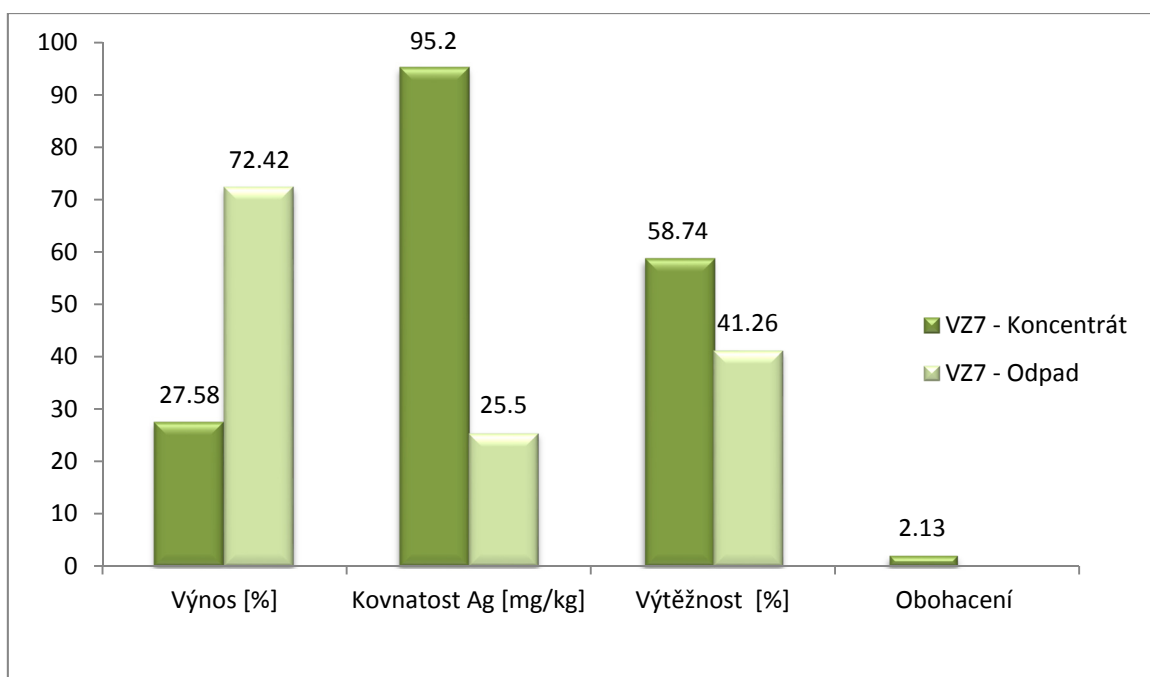
Obrázek 16: Graf vzorku 5 louženého 3 dny, flotace proběhla za kyselého pH

Obrázek 16 graficky znázorňuje vzorek loužený 3 dny a flotovaný v kyselém prostředí. Kde byl koncentrát obohacen 2,3 krát.



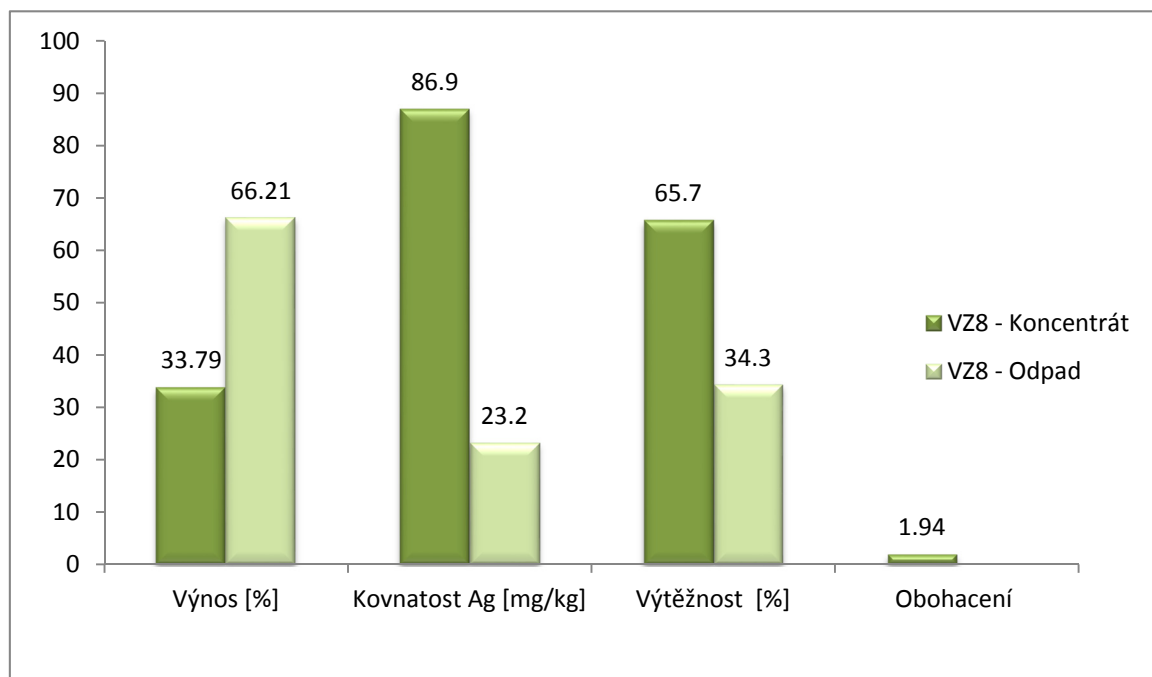
Obrázek 17: Graf vzorku 6 louženého 3 dny, flotace proběhla v zásaditém pH

V tomto grafu (obrázek 17) je zobrazen vzorek loužený 3 dny a flotovaný v zásaditém prostředí. Koncentrát byl obohacen 1,83 krát.



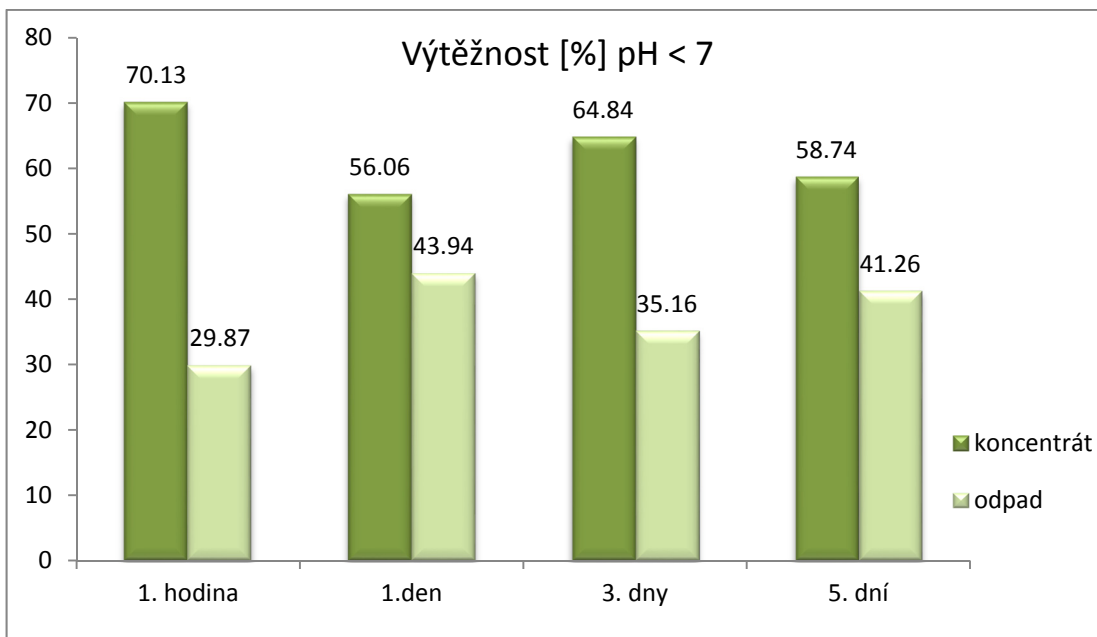
Obrázek 18: Graf vzorku 7 louženého 5 dní, flotace proběhla za kyselého pH

Obrázek 18 graficky znázorňuje vzorek loužený 5 dní a flotovaný v kyselém prostředí. Kde byl koncentrát obohacen 2,13 krát.



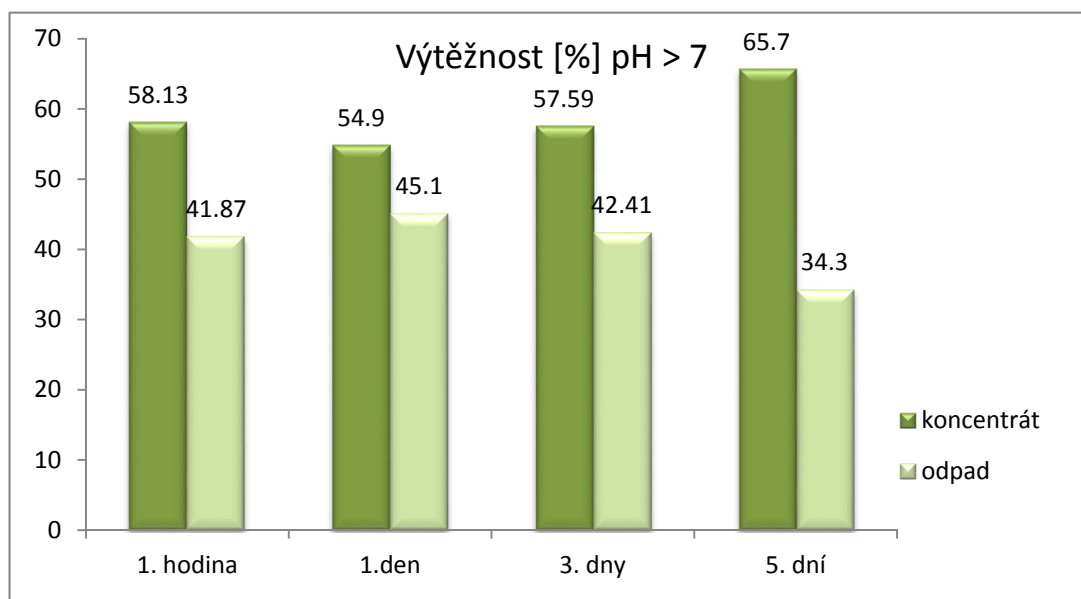
Obrázek 19: Graf vzorku 8 louženého 5 dní, flotace proběhla v zásaditém pH

V tomto grafu (obrázek 19) je zobrazen vzorek loužený 5 dní a flotovaný v zásaditém prostředí. Koncentrát byl obohacen 1,94 krát.



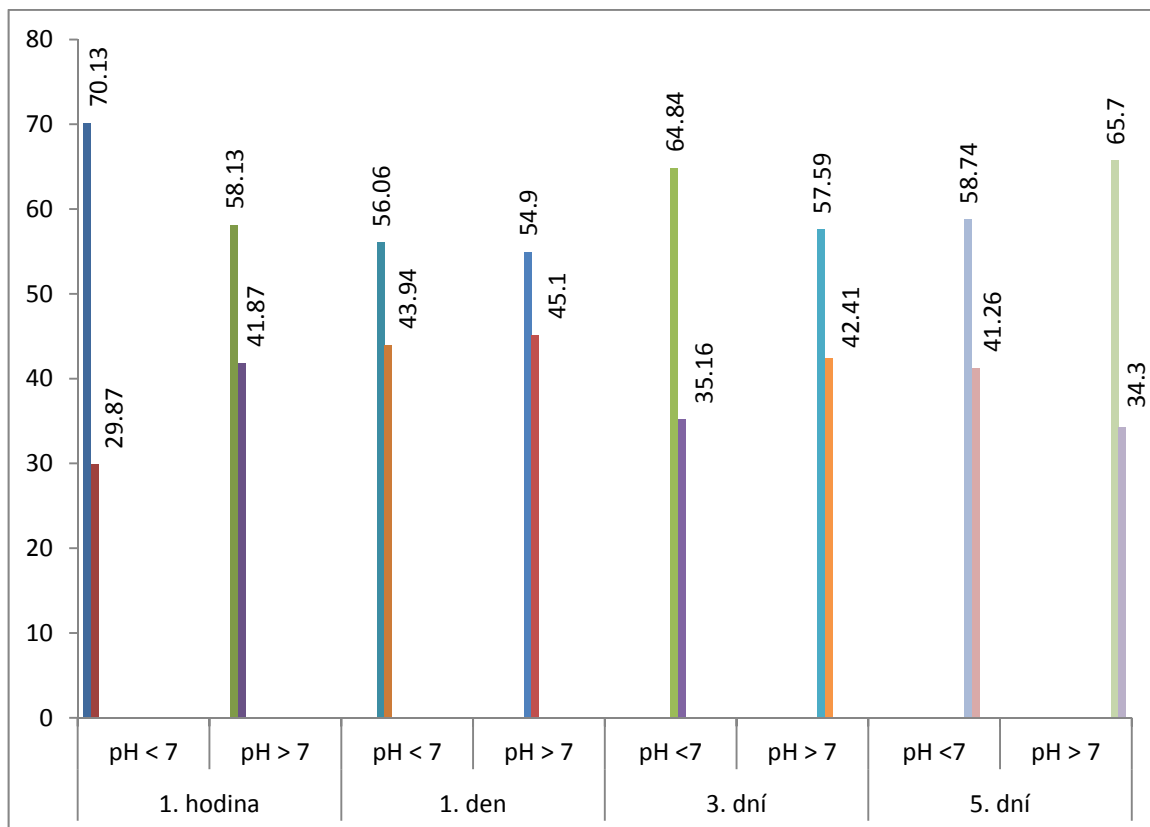
Obrázek 20: Graf celkové výtěžnosti při kyselém pH

Na obrázku 20 jsou pro porovnání zobrazeny celkové výtěžnosti, při flotaci v kyselém prostředí.



Obrázek 21: Graf celkové výtěžnosti při zásaditém pH

Na obrázku 21 jsou pro porovnání zobrazeny celkové výtěžnosti, při flotaci v zásaditém prostředí.



Obrázek 22: Graf výtěžnosti stříbra do jednotlivých produktů flotačního rozdělování

Vyšší sloupečky představují koncentrát

Nižší sloupečky znázorňují odpad

Obrázek 22 graficky znázorňuje výtěžnosti stříbra v jednotlivých koncentrátech v určitých časových obdobích. Nejlepšího výsledku bylo dosaženo při loužení po dobu 1 hodiny a flotaci v kyselém prostředí. Naopak nejhorší výtěžnost stříbra byla při loužení po dobu jednoho dne, a to při flotaci v zásaditém prostředí.

8 Závěr

Cílem diplomové práce bylo ověřit možnost zpětného získání zbytkového stříbra z odpadní strusky po metalurgickém zpracování stříbrné rudy. Práce se zabývala pouze navýšením kovatosti koncentrátu pomocí flotační metody s využitím bakterie *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

Analýza zkoumané strusky stanovila obsah stříbra na $44,7 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ čili 0,0044%. Pro srovnání se tato námi stanovená hodnota shoduje, podle literárních zdrojů, s hodnotami strusky z odvalů v okolí Příbrami. Tyto strusky vznikaly po ztuhnutí a odloučení od kamínku a měly kovatost Ag pod 0,005 % [53].

Flotační metodou s využitím bakterie *Acidithiobacillus ferrooxidans* se nám podařilo nakoncentrovat stříbro až na téměř trojnásobek. Tyto výsledky vykazují vzorky po 1. h a 3. dnu loužení v kyselém prostředí. Ostatní vzorky vykazují dvojnásobnou koncentraci stříbra.

Z tabulky výsledků analýz bylo zjištěno, že nejlepším koncentrátem je tedy vzorek loužený 1 hodinu a flotován při kyselém pH, kdy výsledný koncentrát dosahoval výnosu 28,24 % a obsahoval $111 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ Ag s výtěžností 70,13 %.

Jak výsledky ukázaly, nejvyšší navýšení kovatosti flotačního koncentrátu bylo dosaženo po 1 hodině bakteriálního loužení a to při flotaci v kyselém prostředí. Bohužel však téměř 30 % Ag přešlo do odpadu. Toto by se mohlo řešit kontrolní flotací nebo flotacemi a uniklé stříbro z odpadu tak ještě vyseparovat. Taky by bylo dobré provést další přečistné flotace koncentrátu, které by vedly ke snížení jeho objemu a zároveň k dalšímu navýšení jeho kovatosti.

Flotace za daných podmínek tedy nedosáhla významnějšího nabohacení koncentrátu.

Pro porovnání svých výsledků jsem použil předešlé akademické práce, které se zabývaly stejnou problematikou, tedy flotací kovonosných odpadů po metalurgickém zpracování stříbrnosných rud a použili vzorek ze stejné lokality. Předešlé diplomové práce se zabývaly ověřením možností zpětného získání zbytkového stříbra pouze flotací. Ve své práci jsem použil k této problematice flotaci s využitím bakterie AT. F. Flotační metoda v kombinaci bakteriálního loužení vykazuje o cca 30 % lepších výsledků oproti flotaci bez využití bakterie *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Nelze jednoznačně určit, že za

Bc. Lukáš Kovář: Využití bakterie *Acidithiobacillus ferrooxidans* při flotaci kovonosných odpadů s obsahem stříbra

lepší výtěžnosti stříbra stojí přítomnost použitých bakterií a ne jiní činitelé. Proto by tato problematika mohla být námětem pro další diplomové práce.

Seznam použité literatury

- [1] KRIŠTOFOVÁ, Dana. *Recyklace ušlechtilých kovů*. Ostrava: VŠB-Technická univerzita, 2001, 100 s. ISBN 80-7078-939-5.
- [2] KRIŠTOFOVÁ, Dana. *Recyklace neželezných kovů*. 1. vyd. Ostrava: VŠB - Technická univerzita, 2003, 57 s. ISBN 80-248-0485-9.
- [3] DRONGOVÁ, L, V TOMKOVÁ, P HAŠEK, J VLČEK a M RACLAVSKÝ. Možnosti využití strusek po redukci kovonosných odpadů. 2006. Dostupné z: <http://web.tuke.sk/hf-knkaso/content/veda/konferencie/waste/drongova.pdf>
- [4] KEPÁK, František. *Průmyslové odpady*. Vyd. 2. Ústí nad Labem: Univerzita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem, Fakulta životního prostředí, 2010. ISBN 978-80-7414-228-4.
- [5] KURSA, M. Význam hutnictví neželezných kovů v oblasti rozvoje nových materiálů a technologií, perspektivy a koncepce výuky do této problematiky. Hradec nad Moravicí: VŠB-TU Ostrava, 1999.
- [6] KUCHAR, Lumír. *Hutnictví neželezných kovů*. Ostrava: Vysoká škola báňská, 1987, 337 s.
- [7] KURAŠ, Mečislav. *Odpadové hospodářství*. Vyd. 1. Chrudim: Ekomonitor, 2008, 143 s. ISBN 978-80-86832-34-0.
- [8] Investigation of the possibility of copper recovery from the flotation tailings by acid leaching: Journal of Hazardous Materials. 1 October 2008. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.063. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408000940>
- [9] HUITING, Shen a E FORSSBERG. Waste Management: An overview of recovery of metals from slags. 2003, s. 933-949. DOI: 10.1016/S0956-053X(02)00164-2. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X02001642>
- [10] NĚMEC, Milan, Bohumír BEDNÁŘ a Barbora BRYKSÍ STUNOVÁ. *Teorie slévání*. Vyd. 1. V Praze: České vysoké učení technické, 2009, 217 s. ISBN 978-80-01-04395-0.
- [11] BOTULA, Jiří. *Recyklace odpadů kovových a kovonosných*. 1. vyd. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2003, 86 s. ISBN 80-248-0495-6.
- [12] KAMBHAM, K, S SANGAMESWARAN, S.R DATAR a B KURA. Copper slag: optimization of productivity and consumption for cleaner production in dry abrasive blasting: Journal of Cleaner Production. 2007. DOI: 10.1016/j.jclepro.2005.11.024. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652605002350>
- [13] DROZEN, František. *Drahé kovy a kameny*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola ekonomická, 2000, 70, 39 s. Edice základů oceňování majetku. ISBN 80-245-0078-7.

- [14] ĎUŘA, Rudolf a Luboš REJL. *Svět drahých kamenů*. Vyd. 4. Praha: Granit, 2006, c1996, 190 s. ISBN 80-7296-052-0.
- [15] MEDENBACH, Olaf a Cornelia SUSSIECK-FORNEFELD. *Minerály*. Praha: Ikar, 1995, 286 s. Průvodce přírodou (Ikar). ISBN 80-7176-207-5.
- [16] JEDICKE, Leonie. *Nerosty a horniny: poznávání, určování, sběr*. České vyd. 1. Praha: Cesty, 2004, 191 s. ISBN 80-7181-498-9.
- [17] GREENWOOD, N, František JURSIK a Alan EARNSHAW. *Chemie prvků*. 1. vyd. Praha: Informatorium, 1993, 793 s. ISBN 8085427389.
- [18] SEJKORA, Jiří a Jiří KOUŘIMSKÝ. *Atlas minerálů České a Slovenské republiky*. Vyd. 1. Praha: Academia, 2005, 375 s. Atlas (Academia). ISBN 80-200-1317-2.
- [19] Minerály z České republiky a celého světa: Minerály od A do Z. [online]. [cit. 2015-04-27]. Dostupné z: <http://drahekameny.dobrodruh.net/rubriky/pribram-brezovehory/mineraly-od-a-do-z/mineraly-brezohorskeho-rudniho>
- [20] BÍLEK, J, V HOFFMAN a Z TRDLIČKA. Kutnohorské odvaly: Sborník Oblastního muzea v Kutné Hoře, řada geologicko-báňská. č. 7.
- [21] KOHOUTEK, J. Geologie kutnohorského rudního obvodu: Sborník Oblastního muzea v Kutné Hoře, řada geologicko-báňská. č. 8 - 9.
- [22] ORASKÝ, F. *Tisíc let kutnohorského dolování*. Kolín: Rudné doly n. p. Příbram, 1985.
- [23] VANĚK, V., VELEBIL, D.: Staré hutnictví stříbra. In: Stříbrná Jihlava 2007: studie k dějinám hornictví a důlních prací : příspěvky z konference Stříbrná Jihlava 04.-07.10.2007 v Jihlavě : věnováno Pavlu Rousovi k 60. narozeninám = Silberne Stadt Jihlava 2007 : Studien zur Geschichte des Bergbaus und der Bergwerke : Beiträge aus der Konferenz Silberne Stadt Jihlava 04.-07.10.2007 in Jihlava (Iglau) : Festschrift für Pavel Rous zum 60. Geburtstag. Jihlava: Muzeum Vysočiny Jihlava, 2007, 330 s. Archeologické výzkumy na Vysočině. ISBN 978-80-86382-23-4.
- [24] PAULIŠ, Petr a Miloslav MIKUŠ. Stříbrná stezka - hornická naučná stezka v Kutné Hoře: stručná historie kutnohorského dolování = Der Montanhistorische und Naturlehrpfad von Kutná Hora (Kuttenberg) = Silver pathway - instructional pathway in Kutná Hora. Kutná Hora: Kuttna, 1998, 60 s. ISBN 80-238-2963-7.
- [25] STRÖBELE, F.-Wenzel a A. T.-KRONZ. Mineralogical and geochemical characterization of high-medieval lead-silver smelting slags from Wiesloch near Heidelberg (Germany) - an approach to process reconstruction: Archaeological and Anthropological Sciences. 2. vyd. 2010.
- [26] MEHRABANI, J.V., S.M. MOUSAVI a M. NOAPARAST. Evaluation of the replacement of NaCN with *Acidithiobacillus ferrooxidans* in the flotation of high-pyrite, low-grade lead-zinc ore: Separation and Purification Technology. DOI: 10.1016/j.seppur.2011.04.006. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586611002309>
- [27] FEČKO, Peter. *Popílky*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2003, 187 s. ISBN 80-248-0327-5.

- [28] SCHUBERT, H. *Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe*. 1. a 2. vydání. 1967.
- [29] HOSSEINI, T. R., M. KOLAHDOOZANA, A. ESLAMIC, Z. MANAFIC, A. ALFANTAZI, M. NOAPARASTA, M. OLIAZADEHA a Y.S.M TABATABAEIB. *Bioflotation of Sarcheshmeh copper ore using Thiobacillus Ferrooxidans bacteria: Minerals Engineering* [online]. Volume 18, Issue 3, March 2005, Pages 371–374 [cit. 2015-04-29]. DOI: 10.1016/j.mineng.2004.06.005. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687504001463>
- [30] KOLAHDOOZAN, M., S.M. YAZDI, W.T. YEN, R.H. TABATABAEI, A.R. SHAHVERDI, M. OLIAZADEH, M. NOAPARAST, A. ESLAMI a Z. MANAFI. Bioflotation of the low grade Sarcheshmeh copper sulfide. [online]. 2004, s. 485-490 [cit. 2015-04-30]. Dostupné z: www.scopus.com
- [31] HOSSEINI, T.R., M. KOLAHDOOZAN, Y.S.M TABATABAEI, M. OLIAZADEH, M. NOAPARAST, A. ESLAMI, Z. MANAFI a A. ALFANTAZI. Bioflotation of Sarcheshmeh copper ore using Thiobacillus Ferrooxidans bacteria. [online]. 2005, s. 371-374 [cit. 2015-04-30]. Dostupné z: www.scopus.com
- [32] HANUMANTHA RAO, K., A. VILINSKA a I.V. CHERNYSHOVA. Microorganism in bioflotation and bioflocculation: Potential application and research needs. [online]. 2009, s. 319-328 [cit. 2015-04-30]. Dostupné z: www.scopus.com
- [33] ZÁVADA, Jaroslav a Tomáš BOUCHAL. *Chemické metody zpracování nerostných surovin a odpadů*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, Institut environmentálního inženýrství, 2010, 99 s. ISBN 978-80-248-2356-0.
- [34] GRABOWSKÁ, Tereza. *Možnosti získávání kovů z elektronického odpadu loužením*. Ostrava, 2013. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
- [35] BOSECKER, K. Microbial leaching in environmental clean - up programmes: Hydrometallurgy. s. 1-4. Dostupné z: www.elsevier.nl/locate/hydromet
- [36] FEČKO, Peter. *Environmental biotechnology*. Ostrava: VŠB - Technical University of Ostrava, 2006, 182 s. ISBN 80-248-1090-5.
- [37] FEČKO, Peter. *Biotechnologie v úprave uhlia*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita, 2008, 156 s. ISBN 978-80-248-1701-9.
- [38] BOROVEC, Zdeněk. Úvod do biotechnologie nerostných hmot: Určeno pro posl. fak. přírodověd. 1. vyd. Praha: SPN, 1990, 135 s. ISBN 80-706-6231-X.
- [39] LUPTÁKOVÁ, Alena. *Minerálne biotechnológie: Určeno pro posl. fak. přírodověd.* 1. vyd. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2002, 152 s. ISBN 80-248-0114-0.
- [40] GUZIUREK, Michal. Bakteriální desulfurizace hnědého uhlí (aplikací bakterií *Acidithiobacillus ferrooxidans*: Aplikace biologických metod úpravy nerostných surovin při výrobě alternativních paliv z méně hodnotného uhlí, biomateriálů a biodpadů. Slovensko: SAV Košice, 2010. ISBN 978-80-248-2354-6.

Bc. Lukáš Kovář: Využití bakterie *Acidithiobacillus ferrooxidans* při flotaci kovonosných odpadů s obsahem stříbra

- [41] SPÁLOVSKÁ, Vendula. *Minerální biotechnologie*. Zlín, 2012. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [42] BABIČOVÁ, Aneta. *Bakteriální mikroorganismy důlních vod*. Ostrava, 2013. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
- [43] KMEŤ, Stanislav. *Flotácia: Vysokoškolská učebnica*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1992. 350 s. Edícia baníckej literatúry. ISBN 80-050-0971-2. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
- [44] WILLS, B, Tim NAPIER-MUNN a B WILLS. *Wills' mineral processing technology: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery*. 7th ed. Boston, MA: Elsevier/BH, c2006, xii, 444 p. ISBN 07-506-4450-8.
- [45] DRZYMALA, Jan. *Mineral processing: Foundations of theory and practice of mineralurgy*. Wroclaw: Wroclaw University of Technology, 2007. ISBN 978-83-7493-362-9.
- [46] BULATOVIC, Srdjan M. *Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice*. 1st ed. Boston: Elsevier, 2007-, v. <1- >. ISBN 04-445-3029-0.
- [47] CROZIER, Ronald D. *Flotation: theory, reagents, and ore testing*. 1st ed. New York: Pergamon, 1992, xviii, 343 p. ISBN 0080418643.
- [48] FEČKO, Peter. *Netradiční způsoby úpravy černouhelných kalů*. Ostrava: VŠB-Technická univerzita, 2001, 149 s. ISBN 80-7078-921-2.
- [49] ZÁVADA, Jaroslav. Flotace - text 2. In: *Hornicko-geologická fakulta Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava* [online]. [cit. 2015-04-30]. Dostupné z: http://hgfl0.vsb.cz/546/Flotace/text_2.htm
- [50] TIRPÁK, Jiří. *Flotace kovonosných odpadů*. Ostrava, 2013. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
- [51] RUŠAJ, Jan. *Výskyt, výroba a zpracování stříbra*. Ostrava, 2010. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
- [52] ZBOŘIL, Jaroslav. *Získávání neželezných kovů z metalurgických odpadů po zpracování polymetalických rud*. Ostrava, 2012. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
- [53] DIVIŠ, Julius. Státní doly na stříbro a olovo v Příbrami: Huť. *Podzemní čtení* [online]. Praha: Hornicko-hutnické nakladatelství Prometheus, 1926 [cit. 2015-04-30]. Dostupné z: <http://www.hornictvi.info/cteni/Pribram2/45.htm>
- [54] Drda, Lubomír. *Získávání kovů z odpadů po hutní činnosti*. Ostrava, 2012. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
- [55] MARŠÁLEK, Jaroslav. *Thiobacillus ferrooxidans a jeho kultivace v procesu loužení rud*. 1. vyd. SNTL Praha, 1979, 144 s.

Seznam obrázků

OBRÁZEK 1: DRÁTKOVITÉ RYZÍ STŘÍBRO [19].....	7
OBRÁZEK 2: BLOKOVÉ SCHÉMA PROCESU ZÍSKÁVÁNÍ STŘÍBRA Z RUDY [25]	17
OBRÁZEK 3: SCHÉMA BAKTERIÁLNÍHO LOUŽENÍ RUD [33].....	19
OBRÁZEK 4: STAVBA TĚLA BAKTERIE ACIDITHIOBACILLUS FERROOXIDANS [33].....	21
OBRÁZEK 5: ODVAL STRUSKY V ÚDOLÍ ŘIČKY VRCHLICE NA KUTNOHORSKU	26
OBRÁZEK 6: VZOREK STRUSKY [FOTO AUTOR]	27
OBRÁZEK 7: ZLEVA: ČELIŠŤOVÝ DRTIČ, VIBRAČNÍ MLÝN, VIBRAČNÍ TŘÍDIČ [FOTO AUTOR].....	28
OBRÁZEK 8: LOUŽENÍ STŘÍBRONOSNÉ STRUSKY [FOTO AUTOR]	28
OBRÁZEK 9: PNEUMATICKO-MECHANICKÉ FLOTAČNÍ ZAŘÍZENÍ VRF - 1 [FOTO AUTOR]	29
OBRÁZEK 10: VLEVO: FILTRACE VZORKU; VPRAVO: HORKOVZDUŠNÁ SUŠÁRNA [FOTO AUTOR]...	30
OBRÁZEK 11: VZORKY PŘIPRAVENÉ PRO ANALÝZU [FOTO AUTOR]	31
OBRÁZEK 12: GRAF VZORKU 1 LOUŽENÉHO 1. HODINU, FLOTACE PROBĚHLA ZA KYSELÉHO PH ...	34
OBRÁZEK 13: GRAF VZORKU 2 LOUŽENÉHO 1. HODINU, FLOTACE PROBĚHLA V ZÁSADITÉM PH....	35
OBRÁZEK 14: GRAF VZORKU 3 LOUŽENÉHO 1. DEN, FLOTACE PROBĚHLA V KYSELÉM PH	35
OBRÁZEK 15: GRAF VZORKU 4 LOUŽENÉHO 1. DEN, FLOTACE PROBĚHLA V ZÁSADITÉM PH.....	36
OBRÁZEK 16: GRAF VZORKU 5 LOUŽENÉHO 3. DNY, FLOTACE PROBĚHLA ZA KYSELÉHO PH	36
OBRÁZEK 17: GRAF VZORKU 6 LOUŽENÉHO 3. DNY, FLOTACE PROBĚHLA V ZÁSADITÉM PH	37
OBRÁZEK 18: GRAF VZORKU 7 LOUŽENÉHO 5. DNÍ, FLOTACE PROBĚHLA ZA KYSELÉHO PH	37
OBRÁZEK 19: GRAF VZORKU 8 LOUŽENÉHO 5. DNÍ, FLOTACE PROBĚHLA V ZÁSADITÉM PH.....	38
OBRÁZEK 20: GRAF CELKOVÉ VÝTĚŽNOSTI PŘI KYSELÉM PH	39
OBRÁZEK 21: GRAF CELKOVÉ VÝTĚŽNOSTI PŘI ZÁSADITÉM PH.....	39
OBRÁZEK 22: GRAF VÝTĚŽNOSTI STŘÍBRA DO JEDNOTLIVÝCH PRODUKTŮ FLOTAČNÍHO ROZDRUŽOVÁNÍ.....	40

Seznam tabulek

TABULKA 1: CHARAKTERISTIKA STŘÍBRONOSNÉ STRUSKY V KUTNÉ HOŘE [24]	5
TABULKA 2: MAXIMÁLNÍ VELIKOST ZRN VYBRANÝCH SUROVIN PŘI FLOTAČNÍM ROZDRUŽOVÁNÍ V ZÁVISLOSTI NA JEJICH HUSTOTĚ [28]	18
TABULKA 3: FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ ČINNOST BAKTERIÍ <i>ACIDITHIOBACILLUS FERROOXIDANS</i> [36]	23
TABULKA 4: ZASTOUPENÍ HLAVNÍCH MINERÁLŮ VE STRUSCE [54]	26
TABULKA 5: SLOŽENÍ KULTIVAČNÍHO MÉDIA PRO <i>AT. F.</i> , PŘEVZATO [55]	27
TABULKA 6: PŘEHLED HMOTNOSTÍ VZORKŮ PO FLOTACI	31
TABULKA 7: DOBA PŮSOBENÍ BAKTERIÍ 1. HODINA	32
TABULKA 8: DOBA PŮSOBENÍ BAKTERIÍ 1. DEN	33
TABULKA 9: DOBA PŮSOBENÍ BAKTERIÍ 3. DNY	33
TABULKA 10: DOBA PŮSOBENÍ BAKTERIÍ 5. DNÍ	34